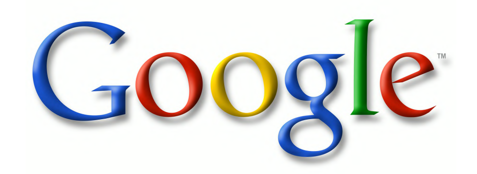
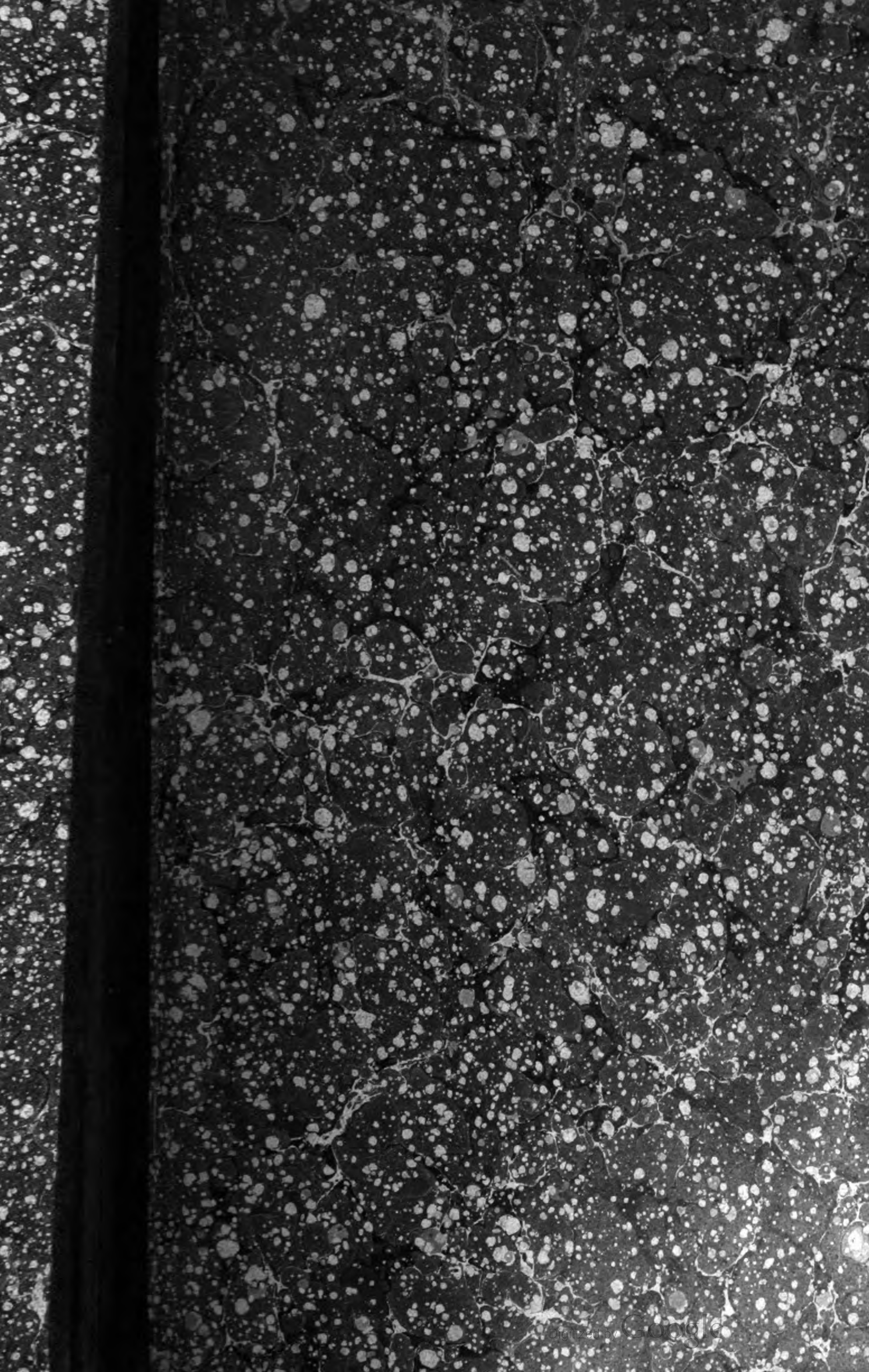




Dissertations

Carl Brodmann, Edward Miles Brown, Erich ...



Neue Beiträge
zur
Kenntniss des Glyoxalins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der

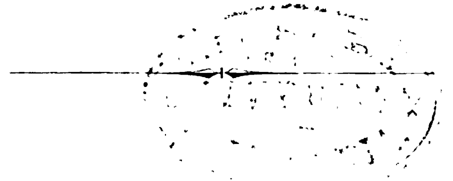
Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Alb.

Max Behrend

aus Hamburg.



Göttingen.

Buch- und Steindruckerei von Louis Hofer.

1892.

Referent:

Herr Prof. Dr. O. Wallach.

Tag der mündlichen Prüfung:

12. Januar 1892.

Dem Andenken

meiner lieben Eltern.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Göttingen im Mai 1890 begonnen und im August 1891 vollendet.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wallach, für den Rath und Beistand, den mir derselbe bei der Ausführung der Arbeit zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten und wärmsten Dank auszusprechen.

Die nachstehende Abhandlung fasst die Resultate einer Untersuchung zusammen, welche von mir, auf Anregung des Herrn Prof. Wallach, unternommen worden ist, und welche dazu beitragen soll, neues Material herbeizuschaffen für die Lösung der schwierigen Frage, welche Constitution dem Glyoxalin zuzuschreiben sei. — Meine Arbeit bildet theils eine Fortsetzung, theils ist sie eine wesentliche Erweiterung von Versuchen, welche Fr. Rung im hiesigen chem. Institut angestellt und in seiner Dissertation beschrieben hat. — Um das Problem, um dessen Lösung es sich hier handelt, deutlich hervortreten zu lassen, sei es gestattet, die wichtigsten, auf die Entstehung des Glyoxalins bezüglichen Punkte an dieser Stelle noch einmal kurz zusammenzufassen. —

Der Entdecker des Glyoxalins $C_3 H_4 N_2$, Debus[1]), hat über die Natur und das Verhalten dieser eigenthümlichen, aus Glyoxal und concentrirtem Ammoniak entstehenden Base wenig Beiträge geliefert. — Erst Wyss[2]) und neben ihm Lubavin[3]) untersuchen den Körper eingehender, und kommen im Ganzen zu denselben Resultaten: Das Glyoxalin enthält drei durch Halogen vertretbare Wasserstoffatome, ein Stickstoffatom ist tertiär, an das andere ist ein durch Metalle oder Alkylreste vertretbares Wasserstoffatom gebunden. Die Bestimmung der Dampfdichte bestätigt die einfache

[1]) Ann. 100. 1. 102. 20. 107. 204.

[2]) B IX 1543. X 1365.

[3]) Jahresber. 1882. 479 B VIII 768. B XIV 2685.

Molekularformel. Die von den Genannten aufgestellten Constitutionsformeln sind für die spätere Forschung nicht wieder in Betracht gezogen worden.

Die Untersuchungen Goldschmidts[1]) bestätigen und vervollständigen die Angaben von Wyss. Er entdeckt und beschreibt das Methylglyoxalin $C_3 H_3 N.NCH_3$ und die Vermuthung, dass dasselbe mit dem von Wallach[2]) beschriebenen Oxalmethylin identisch sei, giebt den ersten Anlass zu einer eingehenden Erforschung der Bildungsweise und Constitution über die den Körpern zu Grunde liegende Base. In der Folge hat Wallach die Identität der beiden Körper durch eingehende Untersuchungen erwiesen, und die Annahme, das Glyoxalin gehöre zu den von ihm entdeckten Oxalinbasen, findet darin eine erhebliche Stütze. Zwar blieben bei der Annahme über die Bildungsweisen dieser Oxaline selbst noch offene Fragen, doch ist es bemerkenswerth, dass hier zwei gänzlich verschiedene Darstellungsmethoden zum Oxalmethylin (-Methylglyoxalin) führten, was erheblich die Schwierigkeit einer befriedigenden Aufklärung über die Constitution der Stammsubstanz, des Glyoxalins, erhöht hat, und die Frage nach dessen Entstehungsweise beansprucht grösseres theoretisches Interesse.

Die Oxalinbasen entstehen aus den symmetrischen alkylirten Oxamiden der Form:

$$\begin{array}{l} CO - NHR \\ \;| \\ CO - NHR^1 \end{array} \qquad \text{(R und R}^1\text{ Alkoholradikale)}$$

bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid. Hierbei tritt an die Stelle des Sauerstoffs die aequivalente Menge Chlor. Die in erster Linie gebildeten „Amidchloride" gehen unter Verlust von zwei Molekulen Salzsäure in „Imidchloride" über. Diese können unter geeigneten

[1]) B XIV 1844.
[2]) Ann. 214. 307. B XV 644.

Bedingungen nochmals ein Molekul Salzsäure abspalten, und auf diese Weise resultiren gechlorte Oxalinbasen. — Ein Dimethyloxamid z. B. giebt bei der Behandlung mit Chlorphosphor ein Amidchlorid:

$$\begin{matrix} CO - NHCH_3 \\ | \\ CO - NHCH_3 \end{matrix} + 2\,PCl_5 = \begin{matrix} CCl_2 - NHCH_3 \\ | \\ CCl_2 - NHCH_3 \end{matrix} + 2\,POCl_3$$

Durch Abspaltung von zwei Molekulen Salzsäure entsteht das Imidchlorid:

$$\begin{matrix} CCl_2 - NHCH_3 \\ | \\ CCl_2 - NHCH_3 \end{matrix} - 2\,HCl = \begin{matrix} CCl = NCH_3 \\ | \\ CCl = NCH_3 \end{matrix}$$

Die nochmals erfolgende Abspaltung von Salzsäure aus der vorliegenden Verbindung kann nur auf zwei Arten[1]) geschehend gedacht werden.

$$1.\ \begin{matrix} C\boxed{Cl} = NCH_2\boxed{H} \\ | \\ CCl = NCH_3 \end{matrix} = HCl + N \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ = \!=\!=\!= \end{matrix} C - CCl = NCH_3$$

$$2.\ \begin{matrix} CCl = NCH_2\boxed{H} \\ | \\ C\boxed{Cl} = NCH_2 \end{matrix} = HCl + N \begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \\ \diagdown\!\diagdown CCl \diagup \end{matrix} C = N.\ CH_3$$

Eine der beiden Formeln käme also dem Chloroxalmethylin zu. Nach der ersten Annahme wäre in dem Atomcomplex $- CCl = N.\ CH_3$ ein Imidchloridrest, welcher erfahrungsgemäss das Chlor in leicht eliminirbarer Form enthält, was den Thatsachen widerspricht. Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit für die Constitution des Körpers, welcher mit starken Reductionsmitteln behandelt, einen Ersatz des Chlors durch Wasserstoff zulässt. Es entsteht auf diese Weise das Oxalmethylin oder Methylglyoxalin, und die Formel für das Glyoxalin selbst wäre folgerichtig:

---

[1]) Wallach zieht noch zwei andere Möglichkeiten in Erwägung, die jedoch wegen der wenig wahrscheinlichen Bindungsweise des Stickstoffs wenig für sich haben.

$$N \langle {CH_2 \atop CH} \rangle C = NH.$$

Die Entstehung einer derartigen Verbindung aus Glyoxal und Ammoniak lässt sich ebenfalls unschwer erklären,[1]) weil die Aldehydgruppe — CHO mit Ammoniak leicht in $— CH \langle {OH \atop NH_2}$ überzugehen vermag. Diese liefert dann, wie allgemein bei Aldehydcondensation, die Gruppe — CH = NH, indem sich Wasser abspaltet. Die gemäss der nachstehenden Gleichung auftretende Ameisensäure ist von Lubavin[2]) thatsächlich beobachtet worden:

$$\frac{HO \quad CHO}{H\,|NH_2|\;CH\,|OH| \quad C|H| = NH \quad |H|\,N = CH} = N \langle {CH_2 \atop CH} \rangle C = NH + H.COOH + NH_3 + H_2O$$

W a l l a c h hat mit Hülfe seiner Formel, die allerdings von ihm selbst nicht als endgültige Entscheidung über die Constitution angesehen wurde, die meisten Erscheinungen befriedigend erklären können: Doch war durch die Auffindung interessanter Isomerien nnd Anomalien, welche das Glyoxalin manchen Reagentien gegenüber zeigte, der Diskussion über die Bindung der Atome in dieser merkwürdigen Base ein weites Feld eröffnet.

In ein wesentlich neues Stadium tritt die Frage nach der Constitution des Glyoxalins mit dem Hinweis von Radziszewski darauf, dass eine Analogie bestände zwischen der Bildung des Lophins einerseits, und der

---

[1]) B. XV 648.

[2]) B. VIII 768. Ann. 107. 207.

des Glyoxalins andererseits. Von ihm wird das Lophin als triphenylirtes Glyoxalin angesehen, und die experimentellen Untersuchungen wie die theoretischen Erörterungen concentriren sich darauf, die Constitution des Lophins festzustellen, um die hierbei gewonnenen Erfahrungen ohne Weiteres auf das Glyoxalin auszudehnen. An dieser Diskussion betheiligen sich in erster Linie Radziszewski und Japp. Letzterer tritt Radziszewskis Ansichten entgegen und stützt seine Behauptung hinsichtlich der Constitution des Lophins durch zahlreiche experimentellen Daten

Der Vorgang bei der Bildung des Lophins[1]) durch Condensation von Benzil und p.-Oxybenzaldehyd resp. Benzaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak sollte nach Radziszewski durch folgende Gleichung veran schaulicht werden:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5 - CHO + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C = N\diagdown \\ | \qquad\quad CHC_6H_5 \\ C = N\diagup \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Die Ueberlegung, dass Benzil lediglich ein substituirtes Glyoxal sei, dessen Wasserstoff durch „Phenyl" ersetzt wäre, führte den Genannten zu der Annahme einer analogen Bildungsweise des Glyoxalins, welches ähnlich constituirt zu denken sei, durch Wasserstoffersatz der Phenylgruppen.

$$\begin{matrix} HC = N\diagdown \\ | \qquad\quad CH_2 \\ HC = N\diagup \end{matrix}$$

Experimentell suchte Radziszewski[2]) im Verein mit seinen Schülern diese Behauptung zu stützen durch

[1]) Fischer u. Troschke B. XIII 711.
Radziszewski B. XV 1493.

[2]) B. XVI 487, 747. B. XVII 1291. Wiener Monatsh. VIII 1887, 218. IX 1888, 603.

die Darstellung homologer Glyoxalinbasen aus Glyoxal und substituirten Aldehyden. Diese Methode war allerdings in ihrer Allgemeinheit der Entstehung des Lophins aus substituirtem Glyoxal (Benzil) nachgebildet und bereicherte unsere Kenntniss um einfache und bequeme Darstellungsweisen homologer Glyoxaline, doch waren sie keineswegs ein erschöpfender Beweis für die Verkettung der Atome im Glyoxalinring. Für die Ansicht über die Bindung der Atome in dem Komplex bleibt der theoretischen Diskussion noch ein weiter Spielraum. Diese muss in erster Linie den Reaktionen der Base hinreichend Rechnung tragen, und ist mit blossen Analogieschlüssen nichts bewiesen, wenn die Thatsachen dagegen sprechen.

Wallach bewies die Unzulänglichkeit der Radziszewskischen Formel dadurch, dass sie der ausgesprochenen sekundären Natur des Glyoxalins nicht genügend angepasst war.

Japp[1]) verwarf, wie oben bereits erwähnt, die Radziszewskische Ansicht gleichfalls, und kam auf Grund eingehender Studien über die Bildung des Lophins zu der Anschauung, dass dasselbe in die Reihe der Anhydrobasen zu stellen sei, und formulirte es folgendermassen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - NH \diagdown \\ \qquad\quad \| \qquad\qquad\quad > C.\,C_6H_5 \\ C_6H_5 - C - N \diagup\!\!\diagup \end{array}$$

Diese Behauptung stützte er u. a. durch die Beobachtungen von Fischer und Troschke, welche bei der oxydativen Spaltung des Lophins Benzamid und Dibenzamid erhielten.

$$\begin{array}{l} \qquad\quad (O) \\ C_6H_5 - C - NH \diagdown (O) \\ \overline{\qquad\qquad \| \qquad\qquad |} \;> C.\,C_6H_5 \\ C_6H_5 - C - N \diagup\!\!\diagup \\ \qquad\quad (O)\;\;(H_2)| \end{array}$$

---

[1]) B. XV 2410.

Eine derartige Spaltung dürfte sich durch Radziszewskys Formel nicht in so einfacher Weise erklären lassen. — Hinsichtlich des Glyoxalins wird aber von Japp kein experimenteller Beweis für dessen Bildung und Constitution erbracht, sondern die beim Lophin gebrachten Schlüsse direkt nach Analogie auf das Glyoxalin übertragen, und seine Constitution angenommen:

$$\begin{array}{l} CH - NH \searrow \\ \Vert \qquad\qquad\quad > CH \\ CH - N \;\; /\!\!/ \end{array}$$

Japps Formel bringt allerdings die Imidnatur des Körpers zum Ausdruck, und erklärt auch die meisten Reaktionen in befriedigender Weise. Dabei bleibt jedoch eine Schwierigkeit bestehen, nämlich die Bildung eines gechlorten Methylglyoxalins aus Alkyloxamid und Chlorphosphor zu deuten.

Wallach[1]) selbst hat versucht, diese Schwierigkeit durch folgende Betrachtung zu heben:

Die Bildung aus Alkyloxamid wäre verständlich, wenn das entstehende Amidchlorid

$$\begin{array}{l} C\,Cl_2 - NH\,CH_3 \\ | \\ C\,Cl_2 - NH\,CH_3 \end{array}$$

durch Abspaltung von Salzsäure überginge in

$$\begin{array}{l} C\,Cl_2 - N\,CH_3 \\ | \\ C = N\,CH_3 \end{array}$$

Es müsste dann die nascirende Salzsäure die Bindung der beiden C-Atome sprengen, und durch Anlagerung eines Molekuls und nochmalige Abspaltung zweier Molekule Salzsäure könnte eine derartige Verbindung entstehen:

$$\begin{array}{l} (Cl) - C\,|Cl_2| - NCH_3 \\ \\ (H) - C = NCH\,|H_2| \end{array} = 2\,HCl + \begin{array}{l} C\,Cl - N\,CH_3 \searrow \\ \Vert \qquad\qquad\quad > CH \\ CH - N \;/\!\!/ \end{array}$$

---

[1]) B. XVI 546.

Die Auffassung sollte indess nur eine mögliche Erklärung bieten, um auch der Jappschen Anschauungsweise gerecht zu werden. —

In der Folge erschienen noch zwei Arbeiten, die eine von v. Pechmann, die andere von Wohl und Marckwald, in welchen Glyoxalinderivate beschrieben sind, auf Grund deren Bildungsweisen die Verfasser ihre Behauptungen über die Constitution der Base stützen wollen.

v. Pechmann[1]) hat durch Condensation von Diacety

$$\begin{array}{l} CO - CH_3 \\ | \\ CO - CH_3 \end{array}$$

mit Ammoniak ein Trimethylglyoxalin erhalten. Diese Synthese ist ein Analogon zu denjenigen von Radziszewski, indem Diacetyl und Glyoxal ähnliche Substitutionsprodukte sind. Auch hinsichtlich der Formulirung schliesst sich dieser Forscher den Ansichten von Radziszewski an, und begründet dieselbe auf der Wirkungslosigkeit von salpetriger Säure auf Trimethylglyoxalin. Er giebt ihm das Symbol:

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = N \diagdown \\ \qquad\quad | \qquad\quad\;\; \rangle CH.\ CH_3 \\ CH_3 - C = N \diagup \end{array}$$

Wohl und Marckwald[2]) haben durch Condensation eines Thioharnstoffderivates $CS \begin{cases} NH.CH_3 \\ NH.CH_2.CH(OC_2H_5) \end{cases}$ unter dem Einfluss von Schwefelsäure, ein Produkt erhalten, dessen Constitution, nach Ansicht der Genannten, am wahrscheinlichsten durch folgende Formel zum Ausdruck kommt:

$$\begin{array}{l} CH - NCH_3 \diagdown \\ \| \qquad\qquad\quad\;\; \rangle CHS \\ CH - N \;\; /\!\!/ \end{array}$$

---

[1]) B. XXI, 1411.
[2]) B. XXII, 568. 1353.

Diese, den Merkaptanen zugehörige Verbindung, geht beim Kochen mit Salpetersäure über in das „Methylimidazol",

$$\begin{array}{l} CH - NCH_3 \\ \| \qquad\qquad\qquad \rangle CH \\ CH - N \end{array}$$

welches sich als identisch mit dem Methylglyoxalin herausgestellt hat. Gemäss der Bildung glauben Wohl und Marckwald einen experimentellen Beweis für die Zulässigkeit der Jappschen Glyoxalinformel erbracht zu haben. — Somit wäre das Glyoxalin die Stammsubstanz der Körperklasse, welche man nach neuerer Nomenklatur als „Imidazole" bezeichnet.

Nach den zahlreichen theoretischen Betrachtungen bleibt nun die Wahl zwischen den Formeln von Wallach, Radziszewski und Japp. Nur die Letztere hat sich allgemeinere Anerkennung bei den Chemikern verschafft. Eine speciellere Betrachtung einzelner characteristischer Eigenschaften dürfte am Platze sein, um zu zeigen, in wie weit sich die Reaktionserscheinungen mit Hilfe der drei angenommenen Formeln erklären lassen.

Leider sind die meisten Versuche, das Glyoxalin in characteristische Produkte zu spalten, die für die Anorduung der Atome im Ringe beweisend wären, nicht günstig verlaufen. In dieser Beziehung ist die Constitution des Lophins viel durchsichtiger, und es wäre wünschenswerth, Versuche[1]) dahin anzustellen, ob sich vielleicht aus Tribromglyoxalin und Jod- resp. Brombenzol glatt das Lophin erhalten liesse, wodurch dann die Frage zu Gunsten Japps wohl endgültig gelöst wäre. — Auch die analoge Darstellung des v. Pech-

[1]) Prof. Wallach hat diesen Versuch bereits angedeutet, jedoch ist über die nähere Ausführung desselben in der Literatur nichts Näheres bekannt geworden.

mannschen Trimethylglyoxalins, vielleicht leichter ausführbar durch die grössere Reaktionsfähigkeit des Jod- oder Brommethyls, böte grösseres Interesse.

Reduktionsversuche des Glyoxalins sind schon von Wyss[1]) angestellt worden und von Rung[2]) wiederholt, jedoch ohne den gewünschten Erfolg.

Auch die Oxydationsversuche bieten nicht viel Anhalt zu einer scharfen Characterisirung. Die Oxydation des Chloroxaläthylins[3]) führte zu Aethyloxamid, diejenige von substituirten Glyoxalinen[4]) mittels Wasserstoffsuperoxyd lieferte substituirte Oxamide. Jedenfalls beweist dies die Beziehung der Basen zu den Oxamiden, aus denen sie ja auch erhältlich sind. —

Radziszewski leugnete auf Grund der Wirkungslosigkeit von salpetriger Säure und von Säurechloriden auf das Glyoxalin die sekundäre Natur der Base, obgleich durch die Bildung von Glyoxalinsilber und durch die Substituirbarkeit eines Wasserstoffatoms des Glyoxalins durch Alkylreste sich deutlich dessen Imidnatur ausspricht. — Japp fordert auch nach der Formel von Radziszewski die Existenz eines Tetrabromsubstitutionsproduktes des Glyoxalins, während nur ein Tribromprodukt bekannt ist. Ueberhaupt sprechen die grösste Mehrzahl der Reaktionen gegen die Auffassung von Radziszewski, sie stehen jedoch sowohl mit der Formel von Wallach als auch mit derjenigen von Japp im Einklang.

Dagegen liegen neuerdings zwei Thatsachen vor, die sehr der Beachtung werth erscheinen, weil sie mit keiner der beiden Formeln in einfacher Weise in Uebereinstimmung zu bringen sind, und die möglicherweise für die Aufstellung einer andern Constitutions-

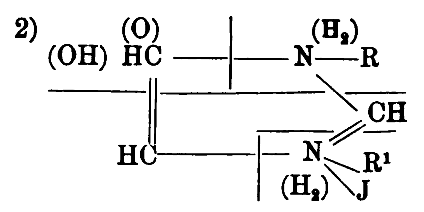
[1]) l. c.
[2]) Inaug. Diss. Göttingen, 1891.
[3]) Wallach und Schultze B. XIII, 514.
[4]) Radziszewski B. XVII, 1289.

formel für das Glyoxalin zwingende Gründe darbieten. Es handelt sich um die Spaltung quaternärer Glyoxalinbasen mit Alkali und um die Reaktion des Glyoxalins mit Säurechloriden in alkalischer Lösung. Zu beiden von Rung studirten Reaktionen sind im speciellen Theile dieser Abhandlung mehrere Analoga beschrieben, welche die genannten Erscheinungen durchaus bestätigen.

Lässt man Jodmethyl im Ueberschuss auf Glyoxalin, oder Jodmethyl auf Methylglyoxalin einwirken, so entsteht eine quaternäre Base, und Wallach[1]) zeigte, dass dieselbe beim Kochen mit wässrigem concentrirtem Alkali primäres Amin abspaltete. Rung[2]) untersuchte die Spaltungsprodukte der Jodmethyl, -Aethyl, -Propyl etc. Additionsprodukte des Methylglyoxalins, und erhielt stets Methylamin. In der vorliegenden Abhandlung nun ist das Verhalten eines aromatischen Substitutionsproduktes des Glyoxalins, des Benzylglyoxalins, geprüft worden. Das Ergebniss der Untersuchung lässt keinen Zweifel mehr zu, indem auch hier das Jodmethyladditionsprodukt des Benzylglyoxalins bei der Behandlung mit Alkali Benzylamin abspaltet. Hieraus geht jedenfalls hervor, dass die Substituenten ein Wasserstoffatom des Stickstoffs ersetzen, und dass das Glyoxalin also eine sekundäre Base sein muss. Legt man aber diesen Additionsprodukten die Japp'sche Formel zu Grunde, so wäre bei der Voraussetzung der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs folgender Vorgang zu erwarten, wenn man annimmt, dass durch Alkali die Spaltung in der Weise vor sich geht, dass Wasseraufnahme stattfindet:

1) (OH) | (H) J R[1]
(O) HC — N — R
(H) HC — N = CH

[1]) B. XVI, 134.
[2]) l. c.



Nach 1 erfolgt die Anlagerung des additionellen Halogenalkyls (R^1 J) an dem substituirten, nunmehr tertiären Stickstoffatom, und man hätte bei einer Spaltung ein sekundäres, im Allgemeinen ein gemischtes Amin zu erwarten.

Nach 2 wird angenommen, dass Substitution und Addition an den beiden verschiedenen, im Molekul enthaltenen Stickstoffatomen sich vollzogen hat. Tritt nun Spaltung ein, so müsste man das Auftreten eines Gemisches primärer Amine erwarten. Statt dessen findet, nach der thatsächlichen Beobachtung, jedesmal nur die Abspaltung des primären Amins NRH_2 statt, und das additionell hinzugetretene Radikal R^1 nahm in keinem Falle an der Reaktion Antheil.

Das Gleiche würde allerdings auch nicht mit einer Verbindung nach der Formel von Wallach zutreffen, denn auch hier sollte eine Spaltung erfolgen in dem Sinne:

1. R_1, R, J $>$ N $=$ C $\langle$ (CH_2, CH) $\rangle$ N oder

2. R — N $=$ C $\langle$ (CH_2, CH) $\rangle$ N $\langle$ (R_1, J)

Gegen diese Formel spricht auch noch die beobachtete enorme Beständigkeit des Glyoxalinkerns gegen Alkali. Bei einer Herauslösung der Stickstoffatome dürfte man sofort eine Sprengung des Ringes erwarten.

Die zweite, obenerwähnte Reaktion, das Verhalten von Säurechloriden zum Glyoxalin, zeigt noch auffallendere Erscheinungen. Während Derivate der Base mit Säureresten durch direkte Einwirkung von Säurechloriden auf Glyoxalin nicht erhalten werden konnten, zeigt sich, dass diese Reaktion in alkalischer Lösung in glatter und einfacher Weise verläuft, und zu festen, gut charakterisirten Produkten führt. Dabei wird jedoch nicht nur der Imidwasserstoff der Base durch ein Säureradikal ersetzt, sondern es tritt noch ein zweiter Säurerest in den Glyoxalinkern ein. Auf diese Weise entsteht z. B. aus dem Benzoylchlorid und Glyoxalin[1]) ein „Di-Benzoylglyoxalin“ $C_3 H_2 N_2 (CO C_6 H_5)_2$.

Dies Verhalten des Glyoxalins ist so überraschend, dass es der Mühe werth erschien, eine Anzahl Säurechloride auf ihre Reaktion zur Base zu untersuchen, und es hat sich herausgestellt, dass mehrere derselben die analogen Erscheinungen zeigen, wie das Benzoylchlorid. Es entstehen also Glyoxalinderivate mit zwei Säureresten, deren Darstellung und Beschreibung im speciellen Theile erfolgen soll. —

Nach diesen Reaktionen ist der Schluss erlaubt, dass im Glyoxalin entweder zwei an Stickstoff gebundene Wasseratome existiren, die sich durch je einen Säurerest ersetzen lassen, oder aber es muss, da das eine Säureradikal jedenfalls den Imidwasserstoff substituirt, das zweite an einem Kohlenstoffatom stehen, wenn die Constitution einer der beiden Formeln von Wallach oder Japp entsprechen soll. Freilich lässt sich vorläufig noch nicht entscheiden, an welchem Kohlenstoffatom, und in welcher Weise die Bindung stattgefunden hat. — Die letzgenannten Reaktionen zeigen aber deutlich, dass eine endgültige Entscheidung

---

[1]) Rung l. c.

über die angenommenen Glyoxalinformeln noch nicht möglich ist, wenn auch wieder andere Reaktionen, z. B. die Einwirkung von Chloressigsäure resp. deren Aether auf Glyoxalin mit den bestehenden Formeln in Einklang zu bringen sind. Diese Reaktionen, die ebenfalls manche interessante Thatsache geliefert haben, sollen im speciellen Theile der Abhandlung eingehend besprochen werden. —

Derselbe zerfällt in folgende Abtheilungen:

I. Versuche mit Benzylglyoxalin.
a) Benzylglyoxalin — Jodmethyl.
b) Spaltung desselben mit Alkali.
c) Destillation des Benzylglyoxalins über Kalk.

II. Glyoxalin und Säurechloride.
a) Di-Toluylglyoxalin.
b) Di-Nitrobenzoylglyoxalin.
c) Di-Anisylglyoxalin.

III. Glyoxalin und Monochloressigäther.
a) Betaïnartige Verbindungen des Glyoxalins.
b) Betaïne des Benzylglyoxalins.

I. Benzylglyoxalin.

Das für die nachfolgenden Versuche verwandte Benzylglyoxalin wurde im Allgemeinen nach dem Verfahren von Wallach[1]) gewonnen.

Gleiche molekulare Mengen von Glyoxalin[2]) und Benzylchlorid wurden bis zur eingetretenen Reaktion auf dem Wasserbade schwach erwärmt Das Reaktions-

---

[1]) B XVI 539.

[2]) Das Glyoxalin für diese und die folgenden Versuche wurde nach den Angaben von Lubavin (B XIV 2685) mit einigen Abänderungen des Verfahrens (cf. Rung Dissert.) in befriedigender Ausbeute gewonnen.

produkt wurde nach dem Erkalten mit wenig Wasser versetzt und ein geringer Ueberschuss von Benzylchlorid mittels Destillation im Wasserdampfstrom beseitigt. Setzt man jedoch aus dem Destillationsrückstand die Base durch concentrirtes Alkali in Freiheit und unterwirft das sich sofort ölig abscheidende Benzylglyoxalin, nach dem Abheben von der Lauge, der Destillation, entweder unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum, so ist es nur in vereinzelten Fällen gelungen, ein krystallinisches Produkt zu erhalten. Es bilden sich wahrscheinlich beim Erhitzen, in Folge anhaftenden Alkalis, welches sich nur schwierig ganz vom Oel trennen lässt, sekundäre Zersetzungsprodukte; so trat u. a. regelmässig der Geruch nach Ammoniak und Benzaldehyd auf. Besser empfahl sich folgendes Verfahren:

Nachdem das Benzylglyoxalin durch Alkali frei gemacht worden ist, überlässt man das Gemisch von Base und Alkali einige Stunden sich selbst, bis sich die wässerige Schicht von der öligen möglichst vollkommen abgesetzt hat Sodann wurde die Lauge von der Oelschicht sorgfältig abgehoben, letztere mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, und das im Wasser suspendirte Oel mit Chloroform aufgenommen. Das Chloroform wurde im Vakuum abdestillirt und darauf die rückständige Base ebenfalls. Das so erhaltene Produkt siedete bei 220—225° im Vakuum, bei einem Druck von 22 mm, und erstarrt in der gekühlten Vorlage sofort krystallinisch. Demselben haftet noch immer spurenweise der Geruch nach Isonitril an, doch verliert sich derselbe nach einiger Zeit, wenn man die Krystallmasse in flachen Gefässen, lose bedeckt, an der Luft stehen lässt Für alle Versuche erwies sich das auf diesem Wege gewonnene Benzylglyoxalin hinreichend rein und zeigte den verlangten Schmelzpunkt 70—71°.

Additionsprodukt von Benzylglyoxalin und Jodmethyl.

20 gr Benzylglyoxalin wurden in ätherischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Die Mischung erwärmt sich schwach, alsbald tritt eine Trübung der Lösung ein, und nach einiger Zeit fällt ein Oel aus.

Der Aether, sowie ein Ueberschuss von Jodmethyl wurden abdestillirt und ein Versuch gemacht, das rückständige Oel im Vakuum über Schwefelsäure zur Krystallisation zu bringen. Es wird auch beim tagelangen Stehen im Exsiccator nicht fest, so dass mit der öligen Flüssigkeit weiter operirt werden musste.

Spaltung des Additionsproduktes mit wässerigem Kali: Wallach[1]) fand die Thatsache, dass die äusserst beständigen alkylirten Glyoxaline in ihren Additionsprodukten zu sehr unbeständigen Körpern werden, und beim Kochen mit concentrirtem, wässrigem Alkali primäres Amin abspalten. — Rung[2]) hat diese Erscheinungen einer sehr eingehenden Prüfung unterworfen. Stets wurde beobachtet, dass das den Imidwasserstoff ersetzende Radikal mit dem Stickstoff als primäres Amin abgespalten wurde, oder allgemein, die substituirten, quaternären Glyoxalinbasen der Form $[C_3H_3(C_2H_{2n+1})N.NR|R^1J$ (R u R^1 = Alkyl) spalten NH_2R ab. Quantitative Versuche ergaben ferner, dass stundenlanges Kochen mit Alkali nur sehr schwer die Basen zerstört (etwa 60 %), und dass auf je ein Atom Stickstoff als primäres Amin ein Atom Kohlenstoff in Form von Ameisensäure abgespalten wird.

Die Spaltung des Benzylglyoxalin-Jodmethyls hat die oben angeführte Regelmässigkeit bestätigt: Das am Stickstoff stehende Benzyl wurde mit jenem als primäres Amin abgespalten, andere charakteristische

---

[1]) B XVI 535.

[2]) l. c. vergl. auch Einleitung pag 18 ff.

Spaltungsprodukte waren nicht zu erhalten. — Die Versuchsanordnung war folgende:

Das syrupöse Benzylglyoxalin-Jodmethyl wurde in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter wässriger Kalilauge versetzt. Eigenthümlicher Weise trat hierbei ganz deutlich der Geruch nach Trimethylamin auf. In der Erwartung, dasselbe fixiren zu können, wurde der Kolbeninhalt am absteigenden Kühler auf dem Wasserbade erhitzt, während der Operation ein Luftstrom hindurchgeleitet, und ein mit concentrirter Salzsäure beschickter Absorptionsapparat vorgelegt, wie er bei den Stickstoffbestimmungen nach Varrentrapp-Will Verwendung findet. — Nach dem Abdampfen der vorgelegten Salzsäure blieb nur ein unerheblicher Rückstand, der zur Characterisirung von etwa gebildetem salzsaurem Trimethylamin nicht hinreichte, so dass dessen Bildung bei der Spaltung nicht mit Sicherheit erwiesen werden konnte.

Jetzt wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdämpfen destillirt, und machte sich das hierbei übergehende Benzylamin schon durch seinen Geruch, und Nebelbildung beim Nähern eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes bemerkbar. Im Kolbenrückstand blieb ein Oel. Die Untersuchung des Destillates wie des Kolbenrückstandes ergaben Folgendes:

A. Das Destillat. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat wurde zur Trockniss verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und nochmals eingedampft. Da das erhaltene Produkt noch immer keine rein weisse Farbe zeigte, so wurde es in Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht, und einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde zum Theil eingeengt und in die getrocknete ätherische Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Hierbei wurde eine beträchtliche Menge

von salzsaurem Benzylamin ausgefällt. Ein Theil derselben wurde als Chlorhydrat analysirt:

0. 1197 gr. Subst gaben 0. 1164 gr. Ag Cl = 0.0288 gr Cl

berechnet für C_7H_9N. HCl	gefunden
Cl 24 74	24. 06

Ein anderer Theil des Chlorhydrats wurde in Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt und das gefällte Platinsalz analysirt:

0. 1771 gr. Subst. gaben 0. 0551 gr. Pt.

berechnet für $(C_7H_9N. HCl)_2 PtCl_4$	gefunden
Pt 31. 14	31. 11

B. Das im Kolbenrückstande verbliebene, dunkelgefärbte Oel wurde der alkalischen Flüssigkeit mit Aether entzogen, und nachdem die Hauptmenge des Aethers abdestillirt war, wurde der Rest, sowie das Oel selbst aus einem Kölbchen im Vakuum destillirt. Es ging hierbei eine geringe Menge über, die in der Vorlage zu Krystallen erstarrte, welche mit wenig anhaftender Flüssigkeit durchtränkt waren. Nach dem Abpressen der Krystalle auf Thonscherben zeigten dieselben den Schmelzpunkt 66—68°, erwiesen sich also als nicht ganz reines, aber unverändertes Benzylglyoxalin. (Schmelzpunkt 70—71°).

Destillation des Benzylglyoxalins über Kalk.

A. W. v. Hofmann fand, dass beim Durchleiten von Methylanilin durch ein glühendes Rohr eine Umlagerung der Base in Toluidin stattfand. — Wallach[1]) versuchte, in gleicher Weise die substituirten Oxalinbasen, C_3H_3N. NR, durch pyrochemische Reaktionen in isomere Basen, „Die Paraglyoxaline“ C_3H_2RN. NH überzuführen. Die Versuchsanordnung ist am angeführten Orte ausführlich beschrieben, und führt zum Resultat, das Oxalmethylin dabei thatsächlich in Fein Isomeres, das Paraoxalmethylin, übergeführt ist. —

[1]) Ann. 214. 309 ff. B XIV 424. B XVI 541.

Analog verhält sich das nächst höhere Homologe des Glyoxalins, das Oxaläthylin. Nur bildet sich nicht das isomere Paraoxaläthylin, sondern wieder das Isomere des Oxalmethylins. Das Oxalpropylin giebt schon weniger glatte und sichere Resultate, indem wohl mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der Seitenketten die Möglichkeit einer Abspaltung der Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temparatur anzunehmen sein wird.

Bei der Leichtigkeit nun, mit welcher sich das Oxalmethylin oder Methylglyoxalin in die isomere Base umwandeln lässt, liesse sich ein Gleiches vielleicht von dem Benzylglyoxalin erwarten, welches ja gleichsam als phenylirtes Methylglyoxalin aufzufassen ist, und somit einen beständigeren Substituenten aus der aromatischen Reihe besitzt, als es bei den Glyoxalinen mit kohlenstoffreicheren Seitenketten der Fettreihe der Fall ist.

Die Destillation des Benzylglyoxalins wurde in der Weise vorgenommen, dass das in einem Kölbchen befindliche Produkt zum Schmelzen erhitzt war. Der Kolben war einerseits mit einem langen, abwärts gebogenen Glasrohr, nach Art einer Verbrennungsröhre, verbunden, andererseits mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate, aus dem während der ganzen Operation ein langsamer und gleichmässiger Gasstrom erzeugt wurde. Das Glasrohr war mit klein gestampften Thonscherben beschickt, der abwärts gebogene Theil des Rohres mit einer Vorlage, und diese wiederum durch ein Abzugsrohr mit einem Apsorptionsgefässe verbunden. Letzteres enthielt Salzsäure, welche etwaige gasförmige Produkte auffangen sollte.

Die Destillation wurde einige Male ausgeführt, mit Abänderung der Versuchsbedingungen (Erhöhung der Temparatur des Rohres, raschere resp. langsamere Destillation), ohne jedoch ein gewünschtes Resultat erzielen zu können.

Bei einer Destillation wurde allerdings eine Veränderung des Destillates wahrgenommen. Das sonst meist gleich in der Vorlage krystallinisch erstarrende Produkt blieb diesmal theilweise ölig. Dasselbe wurde im Vakuum einer fractionnirten Destillation unterworfen. Die bei weitem grösste Menge, von 170—200° übergehend, erstarrte zum Theil krystallinisch und wurde für sich aufgefangen und untersucht. Beim Behandeln dieser Fraktion mit Salzsäure ging ein Theil in Lösung. Ein anderer ungelöster Theil wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, und aus letzterem umkrystallisirt. Das Präparat von rein weisser Farbe zeigte einen Schmelzpunkt von 115° und stellt höchst wahrscheinlich einen Kohlenwasserstoff, Stilben (oder Tolan?) dar. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt, worauf ein Oel ausgefällt wurde, welches jedoch sofort krystallinisch erstarrte. Auch dieser Körper, der eine Base sein musste, wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, in grossen, säulenförmigen Krystallen erhalten. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 124°. —

Zur Analyse reichte das gewonnene Material nicht aus, und wurde deshalb mehrfach eine Destillation des Benzylglyoxalins unternommmen, ohne den gewünschten Erfolg freilich. Jedesmal wurde die ursprüngliche Benzylbase vom Schmelzpunkt 70° wiedergewonnen, auch das Auftreten eines Kohlenwasserstoffs nicht beobachtet. In allen Fällen liess sich in der Salzsäure der Vorlage, nach dem Abdampfen, im Rückstande Chlorammonium nachweisen, und die bei den Operationen entweichenden Gase brannten mit leuchtender, russender Flamme.

Möglicherweise rührt die in einem Falle gewonnene Base, sowie der Kohlenwasserstoff nur von mechanischen Verunreinigungen her, vielleicht von Benzylchlorid, da ja die aromatischen Basen und Kohlenwasserstoffe

sich in hohem Grade durch ihre Polymerisationsfähigkeit auszeichnen.

Während also das Methylglyoxalin mit Leichtigkeit in die isomere Base übergeführt werden kann, zeigt sich die Benzylbase sehr widerstandsfähig. Auch bei einem Versuch, das Benzylglyoxalin zu bromiren, verhielt es sich abweichend vom Methylglyoxalin. Während dieses sich in schwefelsaurer Lösung leicht in Tribommethylglyoxalin verwandeln lässt, führte die Bromirung des Benzylglyoxalins, entweder in schwefelsaurer oder in Eisessiglösung, nur zu harzigen, schlecht characterisirbaren Produkten.

Im Anschluss an die Untersuchung des Benzylglyoxalins möge eines Versuches Erwähnung gethan werden, durch welchen beabsichtigt wurde, aus Glyoxalin und Aethylenbromid zu neuen Glyoxalinbasen zu gelangen, und diese, mit den aus Methyl- Aethylbromid etc. entstehenden, bekannten und eingehend untersuchten Glyoxalinen, zu vergleichen. —

Gleiche molekulare Mengen von Aethylenbromid und Gyloxalin wurden auf dem Wasserbade erwärmt. Es erfolgt eine sehr heftige Reaktion, und nachdem noch einige Zeit durch Erwärmen die Einwirkung vervollständigt wurde, wurde das syrupöse Reaktionsprodukt in wenig Wasser gelöst und ein Ueberschuss von Aethylenbromid mit Wasserdämpfen abgetrieben. Dampft man nun die wässrige Lösung stark ein, und versetzt sie mit concentrirter Kalilauge, so scheidet sich allerdings ein stark braun gefärbtes, eigenthümlich riechendes Oel ab. Dasselbe ist sehr leicht in Wasser löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, und konnte mit Aether oder Chloroform der Flüssigkeit nicht entzogen werden. — Zwecks Gewinnung der freien Base wurde die alkalische Lösung eingedampft, um durch wiederholtes Extrahiren mit absolutem

Alkohol dieselbe zu gewinnen. Jedoch verharzt das basische Oel beim Eindampfen regelmässig, so dass Versuche, die Base selbst zu gewinnen, aufgegeben werden mussten.

Behandelt man Glyoxalin, wie oben angegeben, mit Aethylenchlorid, so erfolgt die Reaktion nicht so heftig und momentan, wie beim Bromid, sondern sie vollzieht sich allmählich durch anhaltendes Kochen. Ueberschüssiges Aethylenchlorid wurde wieder mit Wasserdämpfen entfernt, die erhaltene wässrige Lösung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Es fällt sofort, selbst aus sehr verdünnter wässriger Lösung, ein hellgelb gefärbtes Platinsalz. Dasselbe ist auch aus siedendem säurehaltigem Wasser oder Alkohol nicht umzukrystallisiren, und musste als Rohsalz analysirt werden. Da aus Aethylen und Glyoxalin ein „Aethylendiglyoxalin"

$$\begin{array}{l} CH_2 - C_3H_3N_2 \\ | \\ CH_2 - C_3H_3N_2 \end{array}$$

entstanden sein konnte, so besitzt das Platinsalz die Formel:

$$\left(\begin{array}{l} CH_2 \,.\, C_3H_4N_2Cl \\ | \\ CH_2 \,.\, C_3H_4N_2Cl \end{array}\right)_2 2\ Pt\ Cl_4$$

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten nicht sehr scharf mit den für diese Formel geforderten:

	berechnet	gefunden
Pt	33.97	31.67
C	16.83	15.43
H	2.10	2.73
N	9.80	10.31
Cl	37.30	36.11

Das aus Bromäthylen und Glyoxalin erhaltene Bromid wurde mittels Chlorsilber in das Chlorid verwandelt, und eine Analyse des mit Platinchlorid erhaltenen Niederschlages ergab noch weniger Platin:

Pt I 30.90 II 30.83

Eine weitere Untersuchung wurde aufgegeben, weil nicht nur die Isolirung der freien Base, sondern auch die Reinigung des aus der Base erhaltenen Platinsalzes unverhältnissmässig grosse Schwierigkeiten bot.

II. Glyoxalin und Säurechloride.

Wyss[1]) und Goldschmidt[2]) haben vergeblich versucht, Säurereste in das Glyoxalin einzuführen. Auf Grund dieser Erscheinung und der ebenso erfolglosen Einwirkung von salpetriger Säure behauptete Radziszewski die tertiäre Natur des Glyoxalins. — Rung[3]) gelang es nun, in einer wässrigen, stark mit Alkali versetzten Lösung des Glyoxalins[4]), durch allmählichen Zusatz von Benzoylchlorid, ein gut characterisirbares Produkt zu erhalten, und er fand gleichzeitig, dass zwei Benzoylreste in das Glyoxalin eintreten. Auf Grund dieses Verhaltens wurde eine Anzahl Säurechloride in ihrer Einwirkung auf Glyoxalin untersucht. So weit eine Reaktion zwischen Base und Säurechlorid überhaupt erzielt werden konnte, traten ganz analoge Verhältnisse ein, wie sie bei der Anwendung von Benzoylchlorid beobachtet sind. Ueber die gemachten Erfahrungen soll in Folgendem Näheres mitgetheilt werden.

Glyoxalin und p. Toluylsäurechlorid.

Glyoxalin wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit concentrirter, wässriger Natronlauge versetzt. Zu der Flüssigkeit wurde tropfenweise Toluylsäurechlorid gesetzt, und jedesmal nach dem Zusatze

---

[1]) B. X. 1365.

[2]) B. XIV. 1844

[3]) l. c.

[4]) Vergl. Schotten, B. XVII. 2545, Baumann, B. XIX 3221. XXI. 2744.

des Chlorides, das Gemisch kräftig durchgeschüttelt, wobei dafür Sorge zu tragen ist, dass sich die Flüssigkeit nicht zu stark erwärmt, und man gut thut, eine Kältemischung anzuwenden. Sogleich nach dem Zusatz der ersten Tropfen des Säurechlorides findet die Abscheidung eines unlöslichen Produktes statt. Ist kein weiterer Niederschlag mehr bei Zusatz vom Chlorid zu bemerken, so ist die Reaktion beendet. Während der ganzen Operation muss das Flüssigkeitsgemisch deutlich alkalisch bleiben. Man trennt das feste, unlösliche Produkt von der Lauge durch scharfes Absaugen, und reinigt es durch sorgfältiges Nachwaschen mit vielem Wasser. Das getrocknete Produkt, in welchem das „Di-Toluylglyoxalin" vorliegt, ist in Wasser und Alkali nicht löslich, verhältnissmässig leicht in kochendem, absolutem Alkohol, und krystallisirt aus der Lösung des Letzteren beim Erkalten in kleinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 204°. Dass ein Di-Toluylglyoxalin vorlag, analog der Benzoylverbindung, wurde durch die Analyse bestätigt.

0,1925 gr Subst. gaben 0,0988 gr H_2O u. 0,5306 gr CO_2
0,2147 gr Subst. gaben 17,9 ccm N bei 12° und 745 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_3H_2N_2\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_3\\ CO\end{smallmatrix}\right)_2$	Gefunden
C	75.00	75.17
H	5.26	5.71
N	9.21	9.68

Für ein, nur durch einen Säurerest substituirtes Glyoxalin der Formel $C_3H_3N_2\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_3\\ CO\end{smallmatrix}\right)$ würde sich die procentische Zusammensetzung stellen, für:

C	70.96
H	5.37
N	15.05

Glyoxalin und m. Nitrobenzoesäurechlorid.

Behandelt man eine alkalische Glyoxalinlösung, wie oben angegeben, mit dem Chlorid der m. Nitrobenzoesäure, welches man, des niederen Schmelzpunktes wegen, zweckmässig in flüssiger Form anwendet, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Die Färbung rührt wahrscheinlich von der Einwirkung des Alkalis her, und ist es daher gerathen, nach beendigter Reaktion die Lauge möglichst rasch durch Filtration zu entfernen und den Körper mit reichlich Wasser zu waschen, was am besten mittels der Saugpumpe geschieht. Er bleibt alsdann als strohgelb gefärbtes Pulver zurück.

Die Krystallisation ist ziemlich schwierig und mit Vorsicht auszuführen. In Aether, sowohl kaltem als siedendem, ist der Niederschlag unlöslich, kochender Alkohol und Essigäther lösen ihn sehr schwer, Eisessig zersetzt ihn meistentheils Am besten geschieht das Umkrystallisiren dadurch, dass man den Niederschlag, in viel Essigäther suspendirt, rasch über einer kleinen Flamme erhitzt, und sobald die Lösung eingetreten ist, die Flamme entfernt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung kleine, glänzende Nadeln von schwefelgelber Farbe aus, die den Schmelzpunkt 230—31° zeigen. Der geschmolzene Körper bildet eine Flüssigkeit von dunkelbrauner Farbe. Oftmals jedoch war der Körper aus der Lösung in Essigäther nur in amorpher Form erhältlich, sodass auch hier wahrscheinlich eine theilweise Zersetzung eingetreten ist. Während kochende Salzsäure den Körper unverändert lässt, erleidet er in Berührung mit kalter Natronlauge, langsam beim Stehen, momentan beim Kochen, einen Farbenumschlag aus gelb in tiefrothbraun, wie bei der Bildung aus Glyoxalin in alkalischer Lösung. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt die Substanz zusammen und verbrennt mit heller Flamme unter schwacher

Explosion, wobei eine fein vertheilte, äusserst schwer verbrennbare Kohle zurückbleibt.

Die schwere Verbrennbarkeit und leichte Zersetzlichkeit der Substanz, die höchst wahrscheinlich das Nitrobenzoylderivat des Glyoxalins darstellt, bedingen vielleicht die Abweichung im Analysenresultat:

I. 0,1491 gr Substanz gaben 0,0434 gr H_2O und 0,2945 gr CO_2.

II. 0,1376 gr Substanz gaben 0,0389 gr H_2O und 0,2639 gr CO_2.

III. 0,1662 gr Substanz gaben 21,9 ccm N bei 16° und 751 mm Barometerstand.

IV. 0,1733 gr Substanz gaben 24,2 ccm N bei 21° und 753 mm Barometerstand.

Berechnet: für $C_3H_2N_2\left(C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CO\end{matrix}\right)_2$		Gefunden: I	II	III	IV
C	55.74	53.85	52.23	—	—
H	2.73	3.22	3.12	—	—
N	15.30	—	—	15.20	15.75

Die Verbindung $C_3H_3N_2\left(C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CO\end{matrix}\right)$ verlangt für

C	55.30
H	3.22
N	19.34

Bei der erheblichen Abweichung der Zahlen für den Stickstoff darf wohl als bewiesen gelten, dass in obigem Körper die Verbindung des Glyoxalins mit zwei Säureradikalen vorliegt.

Glyoxalin und Anissäurechlorid.

Wird Glyoxalin mit Anissäurechlorid in angegebener Weise behandelt, so scheidet sich alsbald das unlösliche Di-Anisylglyoxalin ab, welches man am besten durch Waschen mit heissem Wasser reinigt. Alkalien verändern den Körper nicht, kochende Salz-

säure scheint ihn, unter Abscheidung harziger Produkte, zu zersetzen.

Als Lösungs- und Krystallisationsmittel diente siedender, absoluter Alkohol, in welchem sich der Körper ziemlich leicht löst, um beim Erkalten in langen, gut ausgebildeten Nadeln sich abzuscheiden. Gegen 190° zersetzen sich dieselben ohne vorher zu schmelzen. Durch die Analyse wurde der Körper als Di-Anisylglyoxalin charakterisirt:

0,1371 gr Subst. gaben 0,0633 gr H_2O u. 0,3373 gr CO_2
0,1713 gr Subst. gaben 13.5 ccm N bei 22° und 745 mm Barometerstand.

Berechnet: für $C_3H_2N_2\left(C_6H_4<^{OCH_3}_{CO}\right)_2$		Gefunden:
C	67.85	67.16
H	4.76	5.10
N	8.33	8.74

Für die analoge Verbindung mit einem Säureradikal $C_3H_3N_2\left(C_6H_4<^{OCH_3}_{CO}\right)$ stellen sich die Zahlen für:

C	65.19
H	4.95
N	13.86

Ausser den vorstehenden Säurechloriden wurde noch eine Anzahl anderer untersucht, die jedoch keine Einwirkung auf das Glyoxalin zeigten. Im Grossen und Ganzen gelangten nur Chloride der aromatischen Reihe zur Anwendung, und unter diesen wiederum meist Derivate des Benzoylchlorids. —

Ein Versuch in alkalischer Lösung mit Essigsäurechlorid resp. Anhydrid auf Glyoxalin zu wirken, misslang. Es scheint demnach eine Acetylverbindung nicht existenzfähig zu sein.

Die Phenylessigsäure trägt auch zu sehr den Character einer Fettsäure, so dass die Wirkungslosigkeit ihres Chlorids auf das Glyoxalin aus diesem Grunde wohl verständlich wird. Ebenfalls war mit den Chloriden der Sulfobenzoesäure und der p. Nitrobenzoesäure [1]) keine Reaktion zu erzielen. Da die m. Nitrobenzoesäure reagirt, so kann auch bei dem isomeren Säurechlorid die Wirkungslosigkeit darauf zurückgeführt werden, dass sich technische Schwierigkeiten der Anwendung des Verfahrens entgegenstellen. Das Chlorid ist nur in Ligroinlösung verwendbar, oder in geschmolzenem Zustande. Der Schmelzpunkt des Chlorides liegt verhältnissmässig hoch, wodurch die Handhabung in einer wässrigen Lösung erschwert wird, da das Chlorid sofort in der kalten Flüssigkeit wieder erstarrt. Auch ein Zusammenschmelzen des Glyoxalins mit dem Chloride und Behandeln der Schmelze mit Natronlauge führte zu keinem besseren Resultate.

Bei Anwendung des Chlorides der Salicylsäure resp. der Chlorbenzoesäure ist auch die erwartete Reaktion ausgeblieben. Die Darstellung der betreffenden Säurechloride durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Salicylsäure führt in diesem Falle nicht zu reinen Säurechloriden, sondern wird von Nebenreaktionen begleitet, z. B. dem Auftreten complicirter Phosphorsäureäther der Salicylsäure [2]). Möglicherweise ist hier der Misserfolg einer Reaktion auf das Glyoxalin der Unreinheit des verwandten Materials zuzuschreiben.

Das Chlorid der Brenzschleimsäure bildet mit Glyoxalin kein Derivat, obgleich sonst in vielen Fällen das Radikal der genannten Säure sich dem „Benzoyl“ ganz analog verhält.

---

[1]) Das o. Nitrobenzoylchlorid ist nicht existenzfähig. Claisen B. XII 351. 1943 Anm.

[2]) Anschutz und Moore Ann. 239, 314 ff.

Von Chloriden zweibasischer Säuren wurde nur das Verhalten des Phtalylchlorids geprüft. Dies Chlorid scheint allerdings zu reagiren, doch ist das abgeschiedene Produkt zum Theil verharzt, und ein Versuch, dasselbe durch Lösen in kochendem, absolutem Alkohol zur Krystallisation zu bringen, muss als gescheitert betrachtet werden. —

Die beim Glyoxalin gesammelten Erfahrungen regten naturgemäss zu einem Versuch an, auch das Homologe, das Benzylglyoxalin, auf sein Verhalten gegen Benzoylchlorid zu prüfen.

Man hätte erwarten dürfen, dass noch ein Säurerest sich hätte substituiren lassen können. Eine genaue Entscheidung liess sich darüber freilich nicht treffen. Das Benzylglyoxalin ist in wässrigem Alkali durchaus unlöslich, und wurde daher ein Versuch gemacht, die vorher geschmolzene Base in Alkalilösung zu suspendiren. Versetzt man dieses Gemisch von Alkali und Base mit Benzoylchlorid, so ist keine Reaktion zu beobachten, und nur eine Ausscheidung von benzoesaurem Natron resp Kali wahrzunehmen. –

Die Frage, wie die Constitution des Benzoylglyoxalins und analoger Derivate zu denken ist, wurde schon in der Einleitung berührt.

Ueber ein näheres Verhalten der Körper ist noch nichts Bestimmtes ermittelt. Rung[1]) erhielt beim Erhitzen der Di-Benzoylverbindung mit konzentrirter Salzsäure unter Druck bei höherer Temperatur nur Benzoesäure. Ueber die Constitution des leicht zugänglichen Di-Benzoylglyoxalins durch modificirte Spaltungsversuche kann erst ein eingehendes Studium der Verbindung Aufklärung geben.

Bemerkenswerth ist, dass man, wegen der leichten Bildung des schwerlöslichen Di-Benzoylglyoxalins, ein

---

[1]) l. c.

bequemes Mittel hat, kleine Mengen von Glyoxalin nachzuweisen.

III. Glyoxalin und Monochloressigäther.

Das Verhalten der tertiären Aminbasen zum Monochloressigäther wurde zuerst von A. W. v. Hofmann[1]) untersucht und näher beschrieben.

Die Basen bilden mit dem Aether Additionsprodukte, die als Chlorhydrate aufzufassen sind, und charakteristische Platin- und Golddoppelsalze bilden. Mit Silberoxyd behandelt, spalten sie das Chlor und die Aethylgruppe des Aethers in Form von Alkohol ab, um krystallinische, zerfliessliche, neutral reagirende Körper zu bilden, die mit Mineralsäuren zu Salzen zusammentreten. — Diese Verbindungen sind später in ihren Beziehungen zum Betaïn erkannt worden, und hat man der gesammten Körperklasse diesen Namen gegeben. — Die genannten Reaktionen treffen allgemein für tertiäre Aminbasen zu, und sind „Betaïne" des Pyridins und seiner Derivate, sowie des Chinolins u. s. w. genauer untersucht worden[2])

Rung[3]) beschrieb Additionsprodukte einiger substituirter Glyoxalinbasen mit Chloressigäther, welche ähnliche Reaktionen zeigten, und sich dadurch wohl unstreitig als tertiäre Basen erweisen. — Das Glyoxalin selbst, in welchem ja ein tertiäres Stickstoffatom vorhanden ist, musste wohl dieselben Reaktionen erwarten lassen und soll im folgenden über dessen Verhalten berichtet werden.

Glyoxalin und Monochloressigäther.

Aequimolekulare Mengen von Glyoxalin und Monochloressigäther wurden auf dem Wasserbade in einem

---

[1]) Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Ch. 1862. 333.
[2]) Vergl. B. II, 12. XV 1251, 2006. B. XXIII, 2609.
[3]) l. c.

Kolben erwärmt. Das Glyoxalin löst sich allmählich, und die anfangs klare Lösung trübt sich momentan, worauf eine äusserst energische Reaktion eintritt, wobei der Aether in heftiges Sieden geräth, sodass für gute Rückflusskühlung Sorge zu tragen ist. Aus dem entstandenen dunkelbraunen syrupösen Produkt konnte, nach dem Lösen in wenig Wasser, durch sehr concentrirtes Alkali ein braunes Oel gewonnen werden, welches sich leicht in Chloroform aufnehmen liess. Nach der Entfernung des Chloroforms wurde das Oel einer Destillation im Vakuum unterworfen, wobei es in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Es erwies sich als Glyoxalin vom Schmelzpunkt 88—89°. —

Somit schien das Alkali entweder das entstandene Reaktionsprodukt zersetzt zu haben, oder es war überhaupt keine Reaktion eingetreten. Da jedoch gleichzeitig die Beobachtung gemacht wurde, dass Glyoxalin in Chloressigäther bei tagelangem Zusammenstehen in der Kälte sich löst, und die erst dünnflüssige Lösung schliesslich zu einer dicken, syrupösen Masse gesteht, so wurde in der Folge nach diesem Verfahren gearbeitet. — Der Syrup wurde in wenig Wasser gelöst, ein Ueberschuss von Chloressigäther durch Ausschütteln der Lösung mit gewöhnlichem Aether entfernt, und dann in einer flachen Schale durch Erhitzen die letzten Spuren Aether vertrieben, und gleichzeitig die Lösung concentrirt.

Aus dieser Lösung fällte Platinchlorid ein hellgelb gefärbtes Doppelsalz. In der Erwartung, es läge ein Platinsalz des Glyoxalin - Chloressigätheradditionsproduktes, also die Verbindung $(C_3 H_4 N_2 : CH_2 Cl CO_2 C_2 H_5)_2 Pt Cl_4$ vor, wurde eine Analyse ausgeführt:

I. 0,1420 gr Substanz gaben 0,0313 gr. Pt.
II. 0,1534 „ „ „ 0,0344 „ „
III. 0,1650 „ „ „ 0,1700 „ CO_2 und 0,0647 gr H_2O.

IV. 0,3120 gr Substanz gaben 0,3278 gr CO_2 und 0,1099 gr H_2O.

V. 0,2852 gr Substanz gaben 20,8 ccm N bei 12° und 751 mm Barometerstand.

VI. 0,1547 gr Substanz gaben 11,6 ccm N bei 11° und 752 mm Barometerstand.

Berechnet für: $(C_7H_{11}N_2O_2Cl)_2$ $PtCl_4$	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 23,4	—	—	28,12	28,65	—	—
H 3,06	—	—	3,15	3,91	—	—
N 7,8	—	—	—	—	8,57	8,85
Pt 27,0	22,04	22,43	—	—	—	—

Wie ersichtlich weichen die Zahlen erheblich von den für die erwartete Verbindung geforderten ab, und war der Schluss erlaubt, dass vielleicht ein anormales Platinsalz vorläge, zumal da der Platingehalt beträchtlich zu niedrig gefunden war. Leidlich stimmten die Zahlen z. B. auf eine Verbindung: $(C_3H_4N_2 - CH_2CO_2C_2H_5)_3$ 2 HCl. $PtCl_4$:

C 28.9
H 3.67
Pt 22.27

Erst durch wiederholte Abänderung der Versuchsbedingungen ist es schliesslieh gelungen, zu einheitlichen, zum Theil gut charakterisirten Verbindungen zu gelangen und den Verlauf der Reaktion festzustellen. Der Grund für die Abweichung der Analysenresultate konnte nur in einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung der Verbindung gesucht werden, oder auch die Reaktion war keine vollständige gewesen.

Eine Modifikation der Reaktionsbedingungen wurde in der Weise bewerkstelligt, dass 1 Gewichtstheil Glyoxalin mit ca. 3 Gewichtstheilen Chloressigäther auf dem Wasserbade bis zur eingetretenen Reaktion erwärmt wurden. Der grosse Ueberschuss von Aether sollte

lediglich als Verdünnungsmittel wirken, und die beim Erwärmen sehr heftig verlaufende Reaktion mässigen. Es sei gleich hier bemerkt, dass dieser Ueberschuss durchaus erforderlich ist, um überhaupt eine vollständige Einwirkung des Aethers auf das Glyoxalin zu erzielen. Aeusserlich unterschied sich das, auf diesem Wege erhaltene, ebenfalls syrupöse, Reaktionsprodukt nicht von dem oben beschriebenen, und auch die weitere Behandlung desselben erfolgte genau, wie oben angegeben. Aus der wässrigen Lösung der Reaktionsmasse fällte Platinchlorid wieder ein Doppelsalz, nur ergab dessen Analyse eine etwas unerwartete Zusammensetzung, wodurch aber der Vorgang über die Einwirkung des Chloressigäthers auf das Glyoxalin vollkommen aufgeklärt ist. Es stellte sich heraus, dass zwei Molekule Chloressigäther in Wirkung treten, und zwar wird ein Molekul substituirt, indem der Imidwasserstoff der Base mit dem Chlor des Aethers sich als Salzsäure abspaltet, und das nunmehr tertiär gewordene Substitutionsprodukt addirt noch ein Molekul Chloressigäther. An welchem der beiden Stickstoffatome die Addition stattfindet, bleibt dahingestellt. Der Vorgang würde also nach folgender Gleichung erfolgen:

$$C_3 H_3 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} + 2\, CH_2\, Cl\, CO_2\, C_2\, H_5 =$$

$$C_3 H_3 \begin{matrix} N\,.\,CH_2\,.\,CO_2\, C_2\, H_5 \\ N\,.\,CH_2\, Cl\,.\,CO_2\, C_2\, H_5 \end{matrix} + H\, Cl$$

Das Platinsalz hat demnach die Formel

$$\left(C_3\, H_3\, N_2 < \begin{matrix} CH_2\, CO_2\, C_2\, H_5 \\ CH_2\, Cl\,.\,CO_2\, C_2\, H_5 \end{matrix}\right)_2 Pt\, Cl_4$$

was durch die Analyse bestätigt wurde.

I. 0,1452 gr Subst. gaben 0,0317 gr Pt [1])
II. 0,2687 „ „ „ 0,0592 „ Pt
III. 0,4196 „ „ „ 0,0933 „ Pt
IV. 0,3690 „ „ „ 0,4007 „ CO_2
und 0,1220 gr H_2O

V. 0,2809 gr Subst. gaben 0,3004 gr CO_2 und 0,0980 gr. H_2O

VI. 0,1760 gr Subst. gaben 10,5 ccm N bei 22° und 742 mm Barometerstand

VII. 0,1115 gr Subst. gaben 0,1121 gr Ag Cl = 0,0277 gr Cl[2])

VIII. 0,2652 gr Subst. gaben 0,2633 gr. Ag Cl = 0,0651 gr Cl

Berechnet für:	Gefunden:							
$C_{22}H_{34}N_4O_8PtCl_6$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII
C 29,69	—	—	—	29,62	29,15	—	—	—
H 3,83	—	—	—	3,69	3,88	—	—	—
N 6,29	—	—	—	—	—	6.64	—	—
Cl 23,96	—	—	—	—	—	—	24,84	24,54
Pt 21,82	21,84	22,03	22,23	—	—	—	—	—

Für das Platinsalz sei noch bemerkt, dass es sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren lässt, und sich aus der Lösung in glänzenden, lebhaft schillernden Blättchen abscheidet, die äusserlich krystallisirendem Jodblei gleichen. Für die Analyse zeigte sich das Rohsalz schon genügend rein.

Das ursprüngliche, syrupöse Reaktionsprodukt in krystallinischer Form zu gewinnen, war unmöglich. Für dasselbe könnte vorläufig die Bennenung „Glyoxalin - Diessigsäureäther - Chlorhydrat“ vorgeschlagen werden, da analoge Verbindungen in der Litteratur

[1]) Diese und die in der Folge beschriebenen Platinsalze scheinen kein Krystallwasser zu enthalten, da die Gewichtsabnahme des bei 110° getrockneten Salzes niemals einem normalen Krystallwassergehalt entsprach. Sie scheinen vielmehr beim Erwärmen unter Salzsäureverlust in basische Salze überzugehen.

[2]) Die Chlorbestimmungen in den Platinsalzen wurden hier und in der Folge nach der von Wallach beschriebenen Methode (Zeitschr. f. anal. Ch. Bd. 22, 269) ausgeführt, die Platinbestimmungen, wie üblich, durch direktes Glühen des Salzes.

wenig bekannt zu sein scheinen, um eine einfachere Bezeichnung wählen zu können.

Die wässrige Lösung des „Chlorhydrats“ wurde alkalisch gemacht, in der Hoffnung, den freien „Glyoxalinessigsäureäther“ zn erhalten, doch ohne Erfolg. Die Prüfung der Lösung mit Benzoylchlorid auf etwa regenerirtes Glyoxalin ergab kein Resultat, doch trat der charakteristische Geruch nach Benzoesäureäther auf, ein Zeichen, dass die Aethylgruppe abgespalten war.

Behandlung des Glyoxalin-Diessigsäureäther-Chlorhydrats mit feuchtem Silberoxyd.

Die Additionsprodukte des Chloressigäthers mit tertiären Aminen, von der allgemeinen Formel $R_3\ N-CH_2\ Cl.\ CO_2\ C_2\ H_5$ gehen, wie einleitend bemerkt wurde, durch Behandlung mit Silberoxyd in die Verbindungen $R_3\ N-CH_2\ OH.\ COOH$ über. Diese Verbindungen nun verlieren beim Erhitzen auf 100°, oder oft schon beim Trocknen über Schwefelsäure Wasser, und bilden Anhydride oder Betaïne der Form

$$N\,R_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2\ CO \diagdown}{\diagdown \quad\ O \quad \diagup}$$

Aehnlich wirkte Silberoxyd auf das beschriebene Additionsprodukt von Glyoxalin und Chloressigäther. — Auch in diesem Falle wurde Anfangs mit dem Reaktionsprodukt, welches nach der ersten, oben beschriebenen Darstellungsweise gewonnen worden war, gearbeitet. Eine konzentrirte wässrige Lösung desselben wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd gut durchgeschüttelt und mässig erwärmt. — Die Reaktion ist beendet, sobald eine abfiltrirte Probe mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr zeigt. — Man filtrirt die Lösung von dem gebildeten Chlorsilber und entfernt das in Lösung befindliche überschüssige Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff wird auf dem Wasserbade verjagt, etwa ausgeschiedener Schwefel

abfiltrirt, und die Lösung bis fast zur Trockniss verdampft. Der krystallinische Rückstand wird durch Abpressen auf Thon möglichst von der Mutterlauge befreit. — Das so gewonnene Produkt ist in allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin etc. so gut wie unlöslich, dagegen in Wasser und Alkali leicht löslich.

Wegen dieses Verhaltens gegen Lösungsmittel ist es schwierig das Material durch Umkrystallisiren zu reinigen. Behufs Reinigung desselben wurde folgender Weg eingeschlagen. Der Körper wurde in absolutem Alkohol suspendirt, zum Sieden erhitzt, sodann in kleinen Portionen, zuletzt tropfenweise, Wasser zugesetzt, bis alles gelöst war, und nun die Lösung vorsichtig mit Aether überschichtet, wobei durch Diffusion der Schichten, jedoch unter erheblichen Verlusten, ein krystallinisches Präparat erhalten wurde.

Da ursprünglich dem Glyoxalin-Chloressigätheradditionsprodukt die Formel $C_3 H_4 N_2 CH_2 Cl. CO_2 C_2 H_5$ zugeschrieben worden war, so liess sich durch die Einwirkung von Silberoxyd die Entstehung einer Verbindung:

$$C_3 H_4 N_2 - CH_2 OH . COOH \quad \text{oder} \quad C_3 H_4 N_2 \Big\langle \begin{matrix} CH_2 CO \\ O \text{———}| \end{matrix}$$

erwarten. Die Analyse der gewonnenen Verbindung ergab folgendes Resultat:

I. 0,2192 gr Subst. gaben 0,3744 gr CO_2 u. 0,0975 gr H_2O
II. 0,1476 „ „ „ 0,2522 „ CO_2 „ 0,0727 „ H_2O

Berechnet wurden:

1. für $C_3 H_4 N_2 \Big\langle \begin{matrix} CH_2 - O \\ CO \diagup \end{matrix}$ 2. für $C_3H_4N_2 \Big\langle \begin{matrix} CH_2 COOH \\ OH \end{matrix}$

	1.	2.
C	47,62	41,66
H	4,76	5,55

Gefunden:

	I.	II.
C	46,58	46,61
H	4,93	5,49

Der gefundene Werth liegt also zwischen den beiden berechneten. Die Vermuthung, dass die Substanz Wasser enthielte, traf nicht zu, da die gefundenen Werthe einer Wasserbestimmung nur Bruchtheile eines Procentes ergaben, was der Luftfeuchtigkeit zugeschrieben werden dürfte. Ebenso wurde die Abwesenheit von Chlor durch eine direkte Bestimmung nach Carius constatirt[1]). Nach diesen Resultaten schien ein unreines Produkt der Form $C_3 H_4 N_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\, CO}{\overline{}\; O} >$ vorzuliegen.

Erst das, nach der verbesserten Methode aus Glyoxalin und Chloressigäther dargestellte Produkt, in welchem die Verbindung $C_3 H_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{N.CH_2 Cl . CO_2 C_2 H_5}{N.CH_2 CO_2 C_2 H_5}$ erkannt worden war, lieferte ein sicheres Resultat. Die Behandlung desselben mit Silberoxyd und die Gewinnung des Rohproduktes geschah, wie oben beschrieben worden ist. Hinsichtlich der Krystallisation wurde ein etwas anderer Weg eingeschlagen. Das Rohprodukt wurde in wenig Wasser gelöst, sodann vorsichtig eingedampft, bis eben Neigung zur Krystallbildung an den Gefässwänden wahrgenommen werden konnte, und nun die Flüssigkeit mit Alkohol bis zum Eintreten einer Trübung versetzt. Im Vakuum, über Schwefelsäure verdunstet, krystallisirte das Präparat aus der Lösung in schneeweissen Tafeln. Dieselben haben keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich oberhalb 230—35°.

---

[1]) Die qualitative Bestimmung des Chlors durch Zusammenschmelzen der Substanz mit metallischem Natrium und Nachweis des Chlors durch die üblichen Methoden, giebt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff wegen Bildung von Cyansilber zu unsichere Resultate, zumal wenn nur geringe Substanzmengen bei der Prüfung zur Verfügung stehen.

In diesem Körper lag zufolge einer Analyse die Verbindung $C_3\,H_3\,N_2 < \begin{matrix} CH_2 . CO \\ \text{———} O \\ CH_2\,COOH \end{matrix} >$ vor.

I. 0,2375 gr Subst. gaben 0.3989 gr CO_2 u. 0,1070 gr H_2O
II. 0,1628 „ „ „ 0.2709 „ „ „ 0,0601 „ „
III. 0,1883 „ „ „ 0,3141 „ „ „ 0,0786 „ „
IV. 0,1620 „ „ „ 20,2 ccm N bei 10° und 760 mm Barometerstand.
V. 0,2293 gr Subst. gaben 29,8 ccm N bei 4,5° u. 745 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_3\,H_3\,N_2 < \begin{matrix} CH_2\,CO \\ \text{———} O \\ CH_2\,COOH \end{matrix} >$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C	45,65	45,81	45,39	45,51	—	—
H	4,34	5,01	4,12	4,62	—	—
N	15,22	—	—	—	15,00	15,62

Somit liegt in dieser Verbindung ein betaïnartiges Derivat des Glyoxalins vor, welches als Glyoxalinessigsäure-Betaïn bezeichnet werden kann. Dieses Betaïn nun ist von den meisten gekannten Verbindungen dieser Körperklasse und auch vor dem noch zu besprechenden Betaïn des Benzylglyoxalins dadurch ausgezeichnet, dass es nicht hygroskopisch ist. Ein Platindoppelsalz der Verbindung konnte nicht erhalten werden, ebensowenig ein charakteristisches Chlorhydrat, Sulfat oder Nitrat.

Bemerkenswerth ist, dass die obige Verbindung sofort in der anhydrischen Form erhalten worden ist. Aus der ursprünglichen Verbindung

$$C_3\,H_3\,N_2 < \begin{matrix} CH_2\ Cl.\ CO_2\ C_2\ H_5 \\ CH_2 .\ CO_2\ \ C_2\ \ H_5 \end{matrix}$$

hätte man durch Einwirkung von Silberoxyd das Hydrat des obigen Körpers $C_3\,H_3\,N_2 < \begin{matrix} CH_2\,OH.\,COOH \\ CH_2\ COOH \end{matrix}$ erwarten müssen. Höchst wahrscheinlich geht jedoch

dieses Hydrat, dass in der wässrigen Lösung anzunehmen sein wird, beim Krystallisiren unter dem Einfluss des Alkohols in das einseitige Anhydrid über, wie aus dem Studium der noch zu beschreibenden Einwirkung von Glyoxalin auf Chloressigsäure, und dem Verhalten des daraus gewonnenen Reaktionsproduktes zu absolutem Alkohol hervorzugehen scheint[1]).

Ueber die Versuche, das Hydrat des Glyoxalinessigsäure-Betaïns $C_3 H_3 N_2 <\begin{matrix} CH_2 . OH . CO_2 H \\ CH_2 . COOH \end{matrix}$ zu isoliren, soll im folgenden Kapitel berichtet werden.

Versuch einer Abspaltung der Aethylgruppen des Glyoxalin-Diessigsäureäther-Chlorhydrats.

Kocht man das, aus Glyoxalin und Chloressigäther erhaltene, syrupöse Glyoxalin-Diessigäther-Chlorhydrat zwecks Verseifung der Aethylgruppen längere Zeit mit Wasser (es wurde 2—12 Stunden lang gekocht) und dampft hierauf die Flüssigkeit wieder bis zur Syrupconsistenz ein, so bemerkt man, dass sich im Vakuumexsiccator daraus ein festes, krystallinisches Produkt abscheidet, während das ursprüngliche Additionsprodukt, wie schon erwähnt, überhaupt keine Neigung zum Krystallisiren hat. Die festgewordene Masse wurde möglichst vom Syrup befreit, durch Abpressen auf Thon, und von dem Rohprodukt durch direkte Fällung mit Silbernitrat eine vorläufige Chlorbestimmung vorgenommen, in der Erwartung, dass die Verbindung $C_3 H_3 N_2 <\begin{matrix} CH_2 \ COOH \\ CH_2 \ Cl . COOH \end{matrix}$ also das „Glyoxalin-Diessigsäure-Chlorhydrat“ vorläge.

0 3008 gr Subst. gaben 0.2062 Ag Cl = 0.0510 Cl

Berechnet:	Gefunden:
für $C_7 H_9 N_2 O_4 Cl$	
Cl 16.09	6.95

---

[1]) Vergl. S. 46 u. 48.

Der Verbindung scheint also die erwähnte Formel zuzukommen. Allerdings gelang es nicht, die stark mit syrupösen Produkten verunreinigten Krystalle in ganz reinem Zustande durch Umkrystallisiren zu erhalten. Mit Platinchlorid war in wässriger Lösung keine Fällung zu erzielen, während doch durch Platinchlorid selbst in einer sehr verdünnten wässrigen Lösung des Glyoxalin-Diessigäther-Chlorhydrats noch immer ein Niederschlag zu erhalten war. Durch das anhaltende Kochen mit Wasser musste der „Aether" also eine eingreifende Veränderung erfahren haben.

Es wurde versucht, ob in alkoholischer Lösung Platinchlorid ein Doppelsalz fällt, und dabei beobachtet, dass, beim Versetzen der stark konzentrirten wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol, ein weisses, fein krystallinisches Pulver ausgeschieden wurde. Dieser Körper schien also das gewünschte „Glyoxalin-Diessigsäure-Chlorhydrat" darzustellen, und liess sich auf Grund seiner Unlöslichkeit in absolutem Alkohol bequem abscheiden und reinigen. Die Chlorbestimmung des Rohmaterials, da auch hier ein Versuch dasselbe umzukrystallisiren nicht zum Ziele führte, ergab folgendes Resultat:

0,2041 gr Subst. gaben 0,0425 gr Ag. Cl. = 0,0105 Cl.

Berechnet für: $C_7 H_9 N_2 O_4 Cl$	Gefunden:
Cl 16.09	5.14

Aus diesen Resultaten ist zu schliessen, dass durch anhaltendes Kochen mit Wasser aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukt von Glyoxalin mit Chloressigäther, die Aethylgruppen abgespalten werden, unter Bildung des Glyoxalin - Diessigsäure - Chlorhydrats, $C_3 H_3 N_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 Cl . COOH \\ \diagdown CH_2 COOH \end{matrix}$ das freilich in reinem Zustande nicht zu isoliren ist. Es muss ferner angenommen werden, dass absoluter Alkohol auf diese Verbindung weiter einwirkt, indem derselbe auch schon

zum Theil das Chlor eliminirt, welches wahrscheinlich durch Hydroxyl ersetzt wird. Dieser Einfluss des Alkohols auf die Verbindungen des Glyoxalins mit Monochloressigäther, auf den auch schon oben, bei der Bildung des Glyoxalinessigsäure-Betaïns hingewiesen wurde, findet noch eine weitere Bestätigung in der Reaktion auf die Verbindung des Glyoxalins mit Chloressigsäure.

Einwirkung von Chloressigsäure auf Glyoxalin.

Da auf dem oben beschriebenen Wege das Chlorhydrat der Glyoxalinessigsäure nicht in reinem Zustande zu erhalten war, so wurde versucht, ob nicht die Einwirkung von Chloressigsäure, statt Chloressigäther, auf Glyoxalin in einfacher Weise zum Ziele führt. — Schmilzt man Glyoxalin mit Chloressigsäure bei Wasserbadtemperatur zusammen, so erfolgt keine Reaktion. Alkohol fällt aus der mit Wasser versetzten Schmelze nichts. Platinchlorid lässt aus der stark eingedampften Lösung ein in schief abgestumpften Säulen krystallisirendes Platinsalz zurück, welches in kaltem Wasser leicht löslich ist. Beides sind characteristische Merkmale des salzsauren Glyoxalin-Platinsalzes, und darf man wohl annehmen, dass nur dieses sich gebildet hat. Eine Analyse davon wurde nicht ausgeführt.

Zu einem bessern Resultat führt folgender Weg:

Glyoxalin wurde mit Chloressigsäure, möglichst unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit, in ein Rohr eingeschmolzen und einige Stunden auf 100° erhitzt. Die Röhren öffneten sich beim Erkalten ohne Druck und der Inhalt, ein dunkelbrauner, mit grünlichem Lichte fluorescirender Syrup, wurde mit wenig warmen Wasser herausgespült. Das Wasser wurde durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade verjagt, und nun fällte absoluter Alkohol aus dem Syrup wieder ein

weisses Krystallpulver. Dasselbe aus heissem Wasser umzukrystallisiren gelang nicht, da die Lösung sich stets, schon bei mässigem Erwärmen, stark bräunte.

Die Analysen des Rohmaterials ergaben folgende Werthe:

0,2221 gr Subst. gaben 0,3531 gr CO_2 und 0,0939 gr H_2O
0,2976 „ „ „ 0,0253 Ag. Cl. = 0,0063 Cl.

Berechnet für:	Berechnet für:	Gefunden:
$C_3H_3N_2 \begin{matrix} \diagup CH_2\,Cl\,CO_2H \\ \diagdown CH_2\,.\,CO_2H \end{matrix}$	$C_3H_3N_2 \begin{matrix} \diagup CH_2\,CO \diagdown \\ \text{——} O \diagup \\ \diagdown CH_2\,COOH \end{matrix}$	
C 38,09	C 45,65	43,86
H 4,08	H 4,34	4,68
Cl 16,09	—	2,12

Hiernach ist wohl anzunehmen, dass sich aus Glyoxalin und Chloressigsäure zwar das Glyoxalin diessigsäure-Chlorhydrat

$$C_3H_3N_2 \begin{matrix} \diagup CH_2\,Cl\,COOH \\ \diagdown CH_2\,COOH \end{matrix}$$

bildet, jedoch sofort unter dem Einfluss des Alkohols Chlor abgespalten wird und die jedenfalls intermediär entstehende Verbindung $C_3H_3N_2 \begin{matrix} \diagup CH_2\,OH\text{-}CO_2H \\ \diagdown CH_2\,COOH \end{matrix}$ direkt durch den Alkohol in das einseitige Anhydrid

$C_3H_3N_2 \begin{matrix} \diagup CH_2\,CO \diagdown \\ \text{——} O \diagup \\ \diagdown CH_2\,COOH \end{matrix}$ zum Theil übergeht. Nach der Analyse zu schliessen, war schon ca. $^{14}/_{15}$ der Substanz in dieser Weise verändert. Ob durch Alkohol allein, ohne Zuhilfenahme von Silberoxyd, die vollständige Umwandlung in das Betaïn vor sich geht, wurde nicht näher untersucht, dagegen wurde aus dem vorliegenden Produkt, durch Behandlung mit Silberoxyd, die Umwandlung in das Glyoxalinessigsäure-Betaïn vollzogen, mit allen den Eigenschaften, wie das vorhin beschriebene. Die Identität wurde durch die Analyse bestätigt:

0,2205 gr Subst. gaben 0,3642 gr CO_2 u. 0,0906 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_3H_3N_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2\,CO \\ \quad\text{——}\;O \\ CH_2\,COOH \end{array} \right.$	
C 45,65	45.03
H 4,34	4,58

Es ist noch zu bemerken, dass die Anhydridbildung dieser Verbindung nur in der angeführten Weise sich vollziehen kann, da ein Anhydrid von der Formel $C_3H_3N_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2\,CO \\ CH_2\,CO \end{array} \right\rangle O$ etwa, eine ganz andere procentische Zusammensetzung haben würde. —

Bei allen diesen Bildungsweisen bleibt die Ausbeute an Betaïn beträchtlich hinter der theoretisch berechneten zurück. 4 gr Glyoxalin und 7 gr Chloressigsäure lieferten z. B. nur 2 gr reines Betaïn.

Der Grund ist wohl in Nebenreaktionen zu suchen, so scheint sich verhältnissmässig viel Glyoxalinchlorhydrat zu bilden. Wird nämlich das Reaktionsprodukt des Glyoxalins mit Chloressigäther durch absoluten Alkohol ausgefällt, wie oben angegeben wurde, und nun das alkoholische Filtrat nach dem Eindampfen mit Platinchlorid versetzt, so erhält man ein Platinsalz, dass, dem Aeussern nach, dem Platinsalz des Glyoxalins sehr ähnlich war. Das Salz war allerdings nicht ganz rein, sondern untermischt mit syrupösen Produkten, von denen es sich nur schwierig vollständig trennen liess. Daher ergab auch die Analyse der bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrockneten Substanz, kein scharfes Resultat:

0,2377 gr Substanz gaben 0,0826 gr Pt.

Berechnet: für $(C_3H_4N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt 35.74	34.75

Hier mögen noch zwei Versuche Erwähnung finden, die gleichzeitig neben den obigen Untersuchungen angestellt wurden, ehe dieselben ein abschliessendes Resultat ergeben hatten. Es handelt sich um die Einwirkung anderer, durch Halogen substituirter Fettsäuren auf Glyoxalin, welche vielleicht eine einfachere Aufklärung der obigen Vorgänge erwarten liessen.

Glyoxalin und Chlorameisenäther.

Der Aether reagirt äusserst heftig auf Glyoxalin, sodass es geboten war, mit einem Verdünnungsmittel zu arbeiten. — Das Glyoxalin wurde in sorgfältig getrocknetem Chloroform gelöst und allmählich Chlorameisenäther hinzugefügt. Die Lösung erwärmt sich stark und versetzt das Chloroform ins Sieden, sodass in einer Kältemischung operirt werden musste. Nach einiger Zeit schossen aus der Flüssigkeit Krystalle an, die äusserst hygroskopisch waren, und sich schon äusserlich als salzsaures Glyoxalin erkennen liessen; auch der Schmelzpunkt der Krystalle 153—54 stimmte mit dem des Glyoxalinchlorhydrats überein. Ein aus wässriger Lösung erhaltenes Platinsalz ergab die Richtigkeit dieser Vermuthung durch die Analyse:

0,1425 gr Substanz gaben 0,0506 gr Pt.

Berechnet: für $(C_3H_4N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt 35.72	35.51

Glyoxalin und β Jodpropionsäure.

Gleiche Molekule Glyoxalin und Jodpropionsäure wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse schmilzt zusammen und erstarrt nach dem Erkalten. Bei der Reaktion wurde das Entweichen stechend riechender Dämpfe beobachtet.[1]) — Das Reaktionsprodukt, ebenfalls

[1]) Vielleicht von freigewordener Acrylsäure gemäss der Gleichung:

$C_3H_4N_2 + CH_2J.CH_2.CO_2H = C_3H_4N_2HJ + CH_2:CH.CO_2H.$

äusserst hygroskopisch, wurde auf Thon abgepresst und eine vorläufige Jodbestimmung des unreinen Materials vorgenommen. Es lag nur unreines Jodwasserstoffsaures Glyoxalin vor:

0,0981 gr Subst. gaben 0,1140 gr Ag. J. = 0,0619 J.

Berechnet: für $C_3H_4N_2HJ$	Gefunden:
J 64.7	63.1

In diesen beiden Fällen tritt also die Bildung eines Additionsproduktes des Glyoxalins mit der entsprechenden Säure zurück und es überwiegt die Bildung von Chlor- resp. Jodwasserstoffsaurem Salz.

Benzylglyoxalin und Chloressigäther.

Wird Benzylglyoxalin mit einem Ueberschuss von Chloressigäther auf dem Wasserbade erwärmt, so beginnt die anfangs hell gefärbte Lösung sich zu bräunen und syrupös zu werden. Die Reaktion verläuft ganz allmählich und bei weitem nicht so heftig wie beim Glyoxalin. Nach längerem Stehen an trockener Luft, rascher und vollständiger im Vacuum, erstarrt die syrupöse Substanz zu einer weissen Krystallmasse, die, auf Thon abgepresst, von dem anhaftenden Syrup befreit werden kann. Dieser Körper stellt das Additionsprodukt des Benzylglyoxalins mit Chloressigäther dar, $C_3H_3N_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \,.\, C_6H_5 \\ \diagdown CH_2\; Cl\; CO_2\; C_2H_5 \end{matrix}$ und ist eine äusserst hygroskopische Substanz, so dass ein Versuch, dieselbe aus Wasser oder Alkohol, an der Luft oder im Vacuum, umzukrystallisiren vergeblich war. Auch aus einer alkoholischen Lösung des Additionsproduktes wurde es durch Fällen mit trockenem Aether oder Ligroin nur ölig gewonnen.

Die rohen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 118—20° und erwiesen sich bei einer Chlorbestimmung hinreichend rein:

0,2206 gr Subst. gaben 0,1117 gr Ag Cl = 0,0276 Cl

Berechnet: Gefunden:

für $C_3 H_3 N_2 < \begin{matrix} CH_2 C_6 H_5 \\ CH_2 Cl CO_2 C_2 H_5 \end{matrix}$

Cl 12,66 12,51

In wässriger Lösung liess sich aus dem „Benzylglyoxalin-Chloressigäther" ein gut charakterisirtes Platindoppelsalz erhalten, welches aus alkoholischer Salzsäure in kleinen, glänzenden Nadeln auskrystallisirt. Dessen Analyse gab eine weitere Bestätigung der für den Körper angenommenen Formel.

0,1250 gr Subst. gaben 0,0269 gr Pt

Berechnet: Gefunden:

für $\left(C_3 H_3 N_2 < \begin{matrix} CH_2 C_6 H_5 \\ CH_2 Cl CO_2 C_2 H_5 \end{matrix}\right)_2 Pt Cl_4$

Pt 21,63 21,51

Der Benzylglyoxalin-Chloressigäther wurde längere Zeit mit viel Wasser gekocht, in der Erwartung, dadurch eine Abspaltung der Aethylgruppen zu erzielen, und die Verbindung $C_3 H_3 N_2 < \begin{matrix} CH_2 . C_6 H_5 \\ CH_2 Cl . COOH \end{matrix}$ also die Benzoylglyoxalin-Chloressigsäure, isoliren zu können. Das Reaktionsprodukt wurde aber nach dem Kochen mit Wasser und dem Eindampfen der Lösung selbst im Vakuum nicht wieder fest, sondern blieb syrupös, auch konnte durch Alkohol kein krystallinischer Körper daraus abgeschieden werden, wie bei der entsprechenden Glyoxalinverbindung.

Benzylglyoxalin-Chloressigäther und Silberoxyd.

Wird Benzylglyoxalin-Chloressigäther mit Silberoxyd in früher beschriebener Weise behandelt, so resultirt nach dem Eindampfen der wässrigen, von Chlorsilber und Silberoxyd befreiten, Lösung nur ein Syrup, der auch bei wochenlangem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht fest wird.

In der wässrigen Lösung dieses Syrups dürfte die Verbindung $C_3 H_3 N_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2\,C_6 H_5\\CH_2\,OH\,.\,COOH\end{array}\right.$ das Hydrat eines Benzylglyoxalin-Betaïns, vermuthet werden.

Aus dieser Lösung fällte Platinchlorid eine Doppelverbindung, die, weil Anwesenheit von Salzsäure ausgeschlossen war, als eine Platinchlorürverbindung angesprochen werden konnte. Eine vorläufige Platinbestimmung jedoch ergab, dass sich die normale Platinchloridverbindung gebildet hatte. Es wurde nun eine wässrige Lösung des syrupösen Produkts mit Salzsäure angesäuert, um von vorn herein die Bildung basischer Salze zu verhüten, und das aus dieser Lösung erhaltene Platindoppelsalz, dessen Zusammensetzung der Formel $\left(C_3 H_3 N_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2\,C_6 H_5\\CH_2\,OH\,COOH\end{array}\right.\right)_2 Pt\,Cl_6$ entsprechen musste, analysirt:

I. 0,1400 gr Subst. gaben 0,0318 gr Pt
II. 0,3736 „ „ „ 0,0832 „ „
III. 0,1380 „ „ „ 0,0309 „ „
IV. 0,1753 „ „ „ 0,2132 CO_2 u. 0,0590 H_2O
V. 0,1978 „ „ „ 0,1839 Ag Cl = 0,0455 Cl
VI. 0,3323 „ „ „ 0,3310 „ „ = 0,0819 „

Berechnet für: $\left(C_3H_3C_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2C_6H_5\\CH_2OH.CO_2H\end{array}\right.\right)_2 PtCl_6$	Gefunden: I	II	III	VI	V	IV
C 32,92	—	—	—	33,15	—	—
H 3,20	—	—	—	3,77	—	—
Cl 24,34	—	—	—	—	23,00	24,65
Pt 22,17	22,71	22,26	22,39	—	—	—

In der wässrigen Lösung, des mit feuchtem Silberoxyd behandelten Benzylglyoxalin-Chloressigäthers $C_3 H_3 N_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2\,Cl\,CO_2\,C_2 H_5\\CH_2\,C_6 H_5\end{array}\right.$ scheint somit das Hydrat des Benzylglyoxalin-Betaïns $C_3 H_3 N_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2\,C_6 H_5\\CH_2\,OH\,.\,COOH\end{array}\right.$ vorhanden zu sein. Vielleicht hat man nach dem Ein-

dampfen der Lösung, in dem über Schwefelsäure eingetrockneten Syrup, das Benzylglyoxalin-Betaïn selbst, also die Verbindung $C_3H_3N_2\left\langle\begin{matrix} CH_2\,C_6H_5 \\ \overline{\qquad\quad} O \\ CH_2\,.\,CO \end{matrix}\right\rangle$ zu vermuthen. Diese Letztere in analysirbarer Form zu gewinnen, ist bis jetzt nicht möglich gewesen.

Mit den hier aufgeführten Reaktionen des Glyoxalins und seines aromatischen Homologen, des Benzylglyoxalins, ist nun allerdings noch keineswegs die Frage der Constitution des Glyoxalins definitiv entschieden; wohl aber sind dadurch beachtenswerthe Momente gewonnen, die für die Lösung dieser Frage bei weiteren Untersuchungen in Erwägung zu ziehen sein werden, wie das aus einer kurzen Zusammenstellung der Gesammtresultate dieser Untersuchung hervorgeht.

Das Benzylglyoxalin ist unstreitig eine tertiäre Base. Es addirt Jodmèthyl und das entstandene Additionsprodukt vermag leicht Benzylamin abzuspalten. In diesem Punkte verhält es sich genau, wie die von Rung beschriebenen quaternären Glyoxalinbasen der Fettreihe. Dass diese Erscheinung, einer Abspaltung ausschliesslich von primärem Amin, nicht in einfacher Weise mit den bestehenden Formeln in Einklang zu bringen sei, wurde eingehend in der Einleitung auseinandergesetzt.

Analog den tertiären Glyoxalinen der Fettreihe bildet Benzylglyoxalin mit Monochloressigäther ein Additionsprodukt, den Benzylglyoxalin-Chloressigäther, der sich durch Silberoxyd in das entsprechende Hydrat des Benzylglyoxalin-Betaïns umwandeln lässt. Letzteres bildet ein gut charakterisirtes Platinsalz.

Wesentlich unterscheidet es sich von den Glyoxalinen der Fettreihe dadurch, dass sich von Benzylglyoxalin auf pyrogenem Wege kein isomeres „Parabenzylglyoxalin" darstellen lässt, und dass es der Substituirbarkeit seiner Wasserstoffatome durch Brom einen grossen Widerstand entgegenzusetzen scheint. — Säurechloride wirken auf das Benzylglyoxalin nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion nicht ein.

Das Glyoxalin selbst ist jedenfalls sekundärer Natur. Ihm ist die Bildung von Glyoxalinderivaten mit zwei Säureradikalen eigenthümlich, woraus gefolgert werden muss, dass im Molekül zwei Imidwasserstoffatome vorhanden sind, (wogegen allerdings die sonst bekannten Reaktionen zu sprechen scheinen) oder das andernfalls ein Säureradikal am Kohlenstoff steht, wenn die Formeln von Wallach oder Japp Gültigkeit haben sollen. Diese Erscheinung, welche die Entstehung eines Di-Benzoylglyoxalins ermöglichte, erfährt eine weitere Bestätigung durch die Existenz eines Di-Toluylglyoxalins und der analogen Derivate des Anisyl- und Nitrobenzoylchlorids mit Glyoxalin. — Das Glyoxalin bildet mit Monochloressigäther kein direktes Additionsprodukt der Form $C_3H_4N_2CH_2Cl.CO_2C_2H_5$. Erst durch Substitution des Imidwasserstoffes durch einen Essigätherrest bildet die nunmehr tertiär gewordene Base mit einem zweiten Molekül Chloressigäther ein Additionsprodukt. Mit Silberoxyd resultirt aus dieser Verbindung ein Glyoxalin, welches einerseits Betaïn, andrerseits eine durch Glyoxalin substituirte Essigsäure darstellt, und infolgedessen mit dem Namen „Glyoxalinessigsäure-Betaïn" belegt wurde.

Hinsichtlich dieses letzten Körpers sei noch erwähnt, dass ein vorläufiger Versuch, durch trockene Destillation dieses „Betaïns" charakteristische Spaltungsprodukte des Glyoxalins zu gewinnen, noch kein abschliessendes

Resultat ergeben hat. Es wurden flüssige Produkte erhalten, deren Geruch an die Pyridinbasen erinnert. Namentlich beim Erwärmen des flüssigen Destillats trat schwache Pyrrolreaktion auf. Ein genaues Studium dieses Betaïns hinsichtlich der Prüfung auf Spaltungsprodukte dürfte vielleicht bei weiterer Forschung über die Constitution des Glyoxalins ebenfalls von Nutzen sein.

Lebenslauf.

Ich, Max Albert Behrend, wurde am 4. Januar 1863 zu Hamburg geboren, und bin lutherischer Confession.

Meine erste Schulbildung erhielt ich in der höheren Bürgerschule des Herrn F. L. Nirrnheim in meiner Vaterstadt, und verliess die Anstalt Ostern 1881 mit der Berechtigung zum einjährigen Militairdienst.

Anfangs widmete ich mich dem Kaufmannsstande. Michaelis 1882 trat ich jedoch in die Obersekunda des Realgymnasiums des Hamburger Johanneums ein, und bezog Ostern 1885, nach absolvirter Maturitätsprüfung, die Universität, um mich dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie, zu widmen. Ich besuchte die Universitäten Heidelberg, Kiel, Berlin und Göttingen. In Göttingen bestand ich am 12. Januar 1892 das Rigorosum.

Meine Lehrer an den von mir besuchten Hochschulen waren die Herren Professoren und Docenten:

in Heidelberg: Bunsen, Kopp, Quincke;

in Kiel: Karsten, Krohn †, Krümmel, Ladenburg, Laspeyres, Reinke;

in Berlin: Biedermann, du Bois-Reymond, Dilthey, v. Hofmann, Krabbe, Landolt, Netto, Rammelsberg, E. Schmidt, Tiemann, Wichelhaus;

in Göttingen: Liebisch, V. Meyer, Riecke, Wallach.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern spreche ich hiermit meinen wärmsten Dank aus.

